

Chem.

311

ex

Chem.

311 ex

Wagner

C
LEHRBUCH
DER
ORGANISCHEN CHEMIE
FÜR
MITTELSCHULEN
VON

AUGUST WAGNER

PROFESSOR DER CHEMIE AN DEN KÖNIGLICHEN MILITÄR-BILDUNGS-ANSTALTEN:
KRIEGSAKADEMIE, ARTILLERIE- UND INGENIEURSCHULE UND KADETTENKORPS
ZU MÜNCHEN.

MÜNCHEN.
THEODOR ACKERMANN
KÖNIGLICHER HOF-BUCHHÄNDLER.

1886.



V o r w o r t.

Dieses Lehrbuch der organischen Chemie ist bestimmt für Schüler, welche mit den einschlägigen Lehren der unorganischen Chemie in genügender Weise bekannt und namentlich mit der theoretischen Grundlage vertraut sind. Die Bestimmung der Grösse der Moleküle von Verbindungen, der Dampfdichte u. s. w. ist deshalb in diesem Lehrbuche nicht beschrieben, sondern als bekannt vorausgesetzt.

Bei Abfassung dieses kurzen Lehrbuches der organischen Chemie war mein Streben darauf gerichtet, den Gegenstand mit möglichster Einfachheit zu behandeln und namentlich dem Anfänger nur Solches zu bieten, was er auch verstehen kann. Eine so einfache Behandlungsweise wie die unorganische Chemie verträgt jedoch die organische nicht, indem man bei der ersteren mit empirischen Formeln fast ganz ausreicht, während für letztere dieselben nicht genügen könnten. In diesem Lehrbuche sind Strukturformeln zu Grunde gelegt, da dieselben das klarste Bild von der Zusammensetzung und dem chemischen Verhalten der organischen Körper geben.

Eine nicht unbedeutende Schwierigkeit verursacht dem Verfasser eines kurzen Lehrbuches der organischen Chemie der Umstand, dass in den verschiedenen Lehranstalten ein sehr verschiedenes Mass von Kenntnissen der organischen Chemie geboten werden soll. Einige derselben wünschen die organische Chemie ausführlicher, andere nur im kurzen Überblick behandelt; ferner

berücksichtigen manche nur den rein praktischen Teil, während andere dem theoretischen mehr Aufmerksamkeit schenken. Auch sind noch manche Anstalten durch ein veraltetes, den Fortschritten der Wissenschaft nicht Rechnung tragendes Lehrprogramm gebunden.

Um diesen verschiedenen Anforderungen nach Möglichkeit Rücksicht tragen zu können, habe ich das Buch so angelegt, dass dasselbe den theoretischen und praktischen Teil mit einer für jede Mittelschule genügenden Ausführlichkeit behandelt und dass das absolut zum Wissen Notwendige von dem minder Wichtigen durch den Druck sich unterscheidet.

Damit der spezielle Teil nicht zu sehr mit eingeschalteten theoretischen Betrachtungen unterbrochen wird, habe ich in der Einleitung auf Seite 14 bis 27 übersichtlich die wichtigsten Klassen organischer Verbindungen zusammengestellt und kurz deren Eigenschaften im allgemeinen charakterisiert. Es dürfte fast überflüssig erscheinen, dazu zu bemerken, dass keineswegs schon an dieser Stelle alle diese Betrachtungen im voraus vom Schüler erlernt werden sollen, sondern dass die entsprechende Behandlung dieses Kapitels der Auswahl des Lehrers überlassen werden muss, gerade so wie es in der Behandlung der unorganischen Chemie dem letzteren frei steht, den theoretischen Teil zu verteilen oder als ein abgeschlossenes Ganzes vorzutragen.

Von den allgemeinen Bildungsweisen der wichtigsten Klassen organischer Verbindungen wurden nur die gebräuchlichsten und die einfachsten beschrieben; alle komplizierteren, das Verständnis des Anfängers überschreitende Methoden mussten übergangen werden.

Das im speziellen Teil Vorgetragene soll gleichfalls der Auswahl des Lehrers überlassen bleiben, welche von der Art der Schule, der Anzahl der Unterrichtsstunden, der Reife der Schüler u. s. w. abhängen wird. Diese Auswahl wird besonders notwendig sein bei den aromatischen Verbindungen, indem ich diesen wichtigen Abschnitt gründlicher behandelt habe, als es in vielen kurzen Lehrbüchern der Fall ist. Ich habe dortselbst alle Verbindungen, welche für die Farbenchemie

wichtig sind, eingehender besprochen, indem gerade die Herstellung der organischen Farbstoffe eine hervorragende technische Bedeutung hat.

Darüber, dass in ein kurzes Lehrbuch nicht sämtliche von den bekannten zahllosen organischen Verbindungen aufgenommen sind, glaube ich kaum eine Rechtfertigung vorbringen zu müssen. Eine Auswahl ist absolut nötig; nur die wichtigsten Körper konnten berücksichtigt werden. Allerdings wird, wie schon erwähnt wurde, diese Auswahl abhängig sein müssen von der Organisation der Anstalt, an welcher das Buch verwendet werden soll. Allen Verschiedenheiten solcher Schulen kann natürlich ein Lehrbuch nicht Rücksicht tragen, sondern nur dem Standpunkt der Mehrzahl derselben.

Was die Berücksichtigung des historischen Teiles der organischen Chemie anbelangt, so wurden die Zeit und der Name des Entdeckers dann angeführt, wenn der Entdeckung ein ganz besonderes theoretisches oder praktisches Interesse zukommt, oder wenn dieselbe in frühere Jahrhunderte fällt.

Die Unvollkommenheiten und Mängel, die in einem kurzen Lehrbuch der organischen Chemie notwendig auftreten, fühlt der Verfasser eines solchen selbst am meisten. Es ist weit leichter, ein ausführliches Lehrbuch derselben mangellos zu liefern, als ein sehr kurzes. Diesen Umstand bitte ich auch bei der Kritik dieser Arbeit berücksichtigen zu wollen.

München im Februar 1886.

Der Verfasser.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Einleitung.	
Einteilung der Elemente	1
Bestandteile der organischen Verbindungen	2
Organische Elementaranalyse	3
Berechnung der Molekularformel	6
Konstitution oder Struktur der Kohlenstoffverbindungen	7
Homologe Reihen	8
Isomere Verbindungen	9
Gesetz der paaren Atomzahlen. Radikale	11
Einteilung in Fettkörper und aromatische Substanzen	12
Charakteristik und Benennung der wichtigsten organischen Verbindungsklassen :	
Radikale. Alkohole	14
Aldehyde. Carbonsäuren. Ketone	17
Äther. Thioalkohole. Thioäther. Äthersäuren	18
Sulfosäuren. Sulfone. Sulfinsäuren. Sulfine. Amine	19
Amide. Aminsäuren. Amidosäuren. Säureamide. Nitrile	20
Diazoverbindungen. Azoverbindungen	21
Phenole. Chinone. Fettsäuren. Aromatische Säuren	22
Oxysäuren	23
Kohlenhydrate. Alkaloide	24
Ätherische Öle. Fette und Seifen	25
Harze. Eiweisstoffe	26
Einteilung der organischen Chemie	27

Spezieller Teil.

I. Die Cyanverbindungen und die Derivate der Kohlensäure.

A. Die Cyanverbindungen.

Dicyan. Cyanwasserstoff. Cyankalium	29
Gelbes und rotes Blutlaugensalz	30

Berlinerblau. Turnbullsblau. Ferro- und Ferricyanwasserstoff. Nitroprussidnatrium	31
Cyan—chlorid—bromid—jodid. Cyansäure	32
Cyanursäure. Knallsäure. Thiocyansäure. Cyanamid	33
B. Die Derivate der Kohlensäure.	
Xanthogensäuren. Carbaminsäure. Carbamid oder Harnstoff	34
Zusammengesetzte Harnstoffe	35
Allophansäure. Biuret. Sulfoharnstoff	36
II. Die Fettkörper oder die Methanderivate.	
Die Verbindungen der Alkyle (einwertiger Alkoholradikale).	
Kohlenwasserstoffe. Alkohole	39
Primäre, sekundäre, tertiäre Alkohole	40
Aldehyde. Ketone	41
Äther. Fettsäuren. Halogenverbindungen	42
Nitroverbindungen. Amine	43
Organometalle	44
Die Verbindungen des Methyls CH_3 .	
Methan	44
Methylalkohol	45
Chlor—Brom—Jod—methyl. Chloroform	46
Bromoform. Jodoform. Cyanmethyl. Methylamin	47
Trimethylamin. Arsenverbindungen. Methylphosphine. Metallverbindungen	48
Methyl—schwefelsäure—äther—aldehyd. Ameisensäure	49
Die Verbindungen des Äthyls C_2H_5 .	
Äthan. Äthylalkohol	50
Spiritus	51
Gebrannte Wasser. Bier	52
Wein. Chloräthyl	53
Brom—Jod—Cyan—äthyl. Äthylamine. Arsenverbindungen	54
Phosphor — Bor — Silicium — Metallverbindungen. Äthylschwefelsäure	55
Äthyläther. Gemischte Äther. Ester	56
Äthylaldehyd. Chloral. Bromal	57
Essigsäure	58
Eisessig. Acetate	59
Derivate der Essigsäure	60
Acetyl—essigsäure—chlorid—amid. Essigsäureanhydrid	61
Thiacetsäure. Mono- und Trichloressigsäure	62
Die Verbindungen des Propyls C_3H_7 .	
Propan. Propylalkohole	62
Aceton. Propylaldehyd. Propionsäure	63
Die Verbindungen des Butyls C_4H_9 .	
Butane. Butylalkohole	63
Buttersäuren. Butylaldehyde. Buttersäureester	64

VIII

	Seite
Die Verbindungen des Amyls oder Pentyls $C_5 H_{11}$.	
Pentane. Amylalkohole	65
Isoamyläther. Amylester. Valeriansäuren	66
Amylaldehyde	67
Die Verbindungen des Hexyls oder Caproyls $C_6 H_{13}$.	
Hexane. Hexyl- oder Capro-ylalkohole	67
Hexylsäuren	68
Die Verbindungen der Alkyle mit mehr als 6 C-atomen.	
Pennsylvanisches Rohpetroleum	68
Brennpetroleum. Paraffin. Höhere Alkohole	69
Önanthylsäure bis Margarinsäure	70
Stearinsäure bis Mellisinsäure	71
Die Verbindungen der Alkylene (zweiwertiger Alkoholradikale).	
Kohlenwasserstoffe (Olefine)	71
Alkohole oder Glycole	73
Die Methylenverbindungen.	
Methylen. Methylen glycol	73
Die Äthylenverbindungen.	
Äthylen. Äthylenchlorid	74
Äthylen—bromid—jodid—glycol—oxyd	75
Äthyliden. Isäthionsäure. Taurin	76
Die Propylenverbindungen.	
Propylen. Propylenglycole	76
Die Butylenverbindungen.	
Butylene. Butylenglycole	77
Die Amylenverbindungen.	
Amylene. Amylenglycole	77
Die Verbindungen der höheren Olefine.	
Höhere Olefine und Alkohole	77
Säuren der zweiwertigen Alkoholradikale.	
A. Einbasische:	
Glycolsäure oder Oxyessigsäure	78
Glycocoll. Sarkosin. Milchsäuren oder Oxypropionsäuren	79
Fleischmilchsäure. Äthylenmilchsäure	80
Oxybuttersäuren. Oxyvaleriansäuren. Oxycaprionsäuren.	
Leucin	81
B. Zweibasische:	
Oxalsäure	82
Malonsäure. Bernsteinsäuren	83
Bernsteinsäure—anhydrid—chlorid—aldehyd—amid	84
Succinimid. Isobernsteinsäure. Äpfelsäure oder Oxybernsteinsäure	85
Fumarsäure. Maleïnsäure. Asparaginsäure. Asparagin	86
Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure	87
Linksweinsäure. Traubensäure	88

	Seite
Mesoweinsäure. Brenzweinsäure. Adipinsäure Harnsäure	89
Alloxan. Parabansäure Oxalursäure	90*
Murexid. Guanin. Xanthin. Guanidin. Theobromin .	91
Caffein oder Thein. Glycocyamin. Glycocyamidin. Kreatin	92
Kreatinin	93
Die Verbindungen der dreiwertigen Alkoholradikale.	
Verbindungen des dreiwertigen Glyceryls.	
Glycerin oder Ölsüss	94
Nitroglycerin. Dualin. Sprenggelatine. Chlorhydrine .	95
Säureester des Glycerins. Glycerinsäure. Tartronsäure .	96
Verbindungen des einwertigen Allyls.	
Allylalkohol	96
Allyl—jodid—äther—sulfid—mercaptan—senföhl . . .	97
Acrolein. Reihe der Ölsäuren. Acrylsäure. Crotonsäure	98
Angelicasäure. Tiglinsäure. Ölsäure	99
Elaëdinsäure. Leinölsäure. Ricinusölsäure	100
Die Verbindungen der vierwertigen Radikale.	
Kohlenwasserstoffe	100
Acetylen. Allylen. Crotonylen. Erythrit. Erythrin . .	101
Zitronensäure. Aconitsäure. Citraconsäure. Itaconsäure .	102
Verbindungen von als fünfwertig auftretenden Radikalen.	
Quercit	102
Pinit. Saccharinsäure. Saccharin. Aposorbinsäure. Desoxal- säure	103
Verbindungen von als sechswertig auftretenden Radikalen.	
Mannit. Nitromannit	103
Dulcit. Sorbit. Mannitsäure. Dextronsäure. Zuckersäure Schleimsäure	104
Die Kohlenhydrate.	
I. Glycosen $C_6H_{12}O_6$.	
Traubenzucker oder Dextrose	105
Fruchtzucker oder Levulose. Galactose. Arabinose. Sorbin. Inosit	106
II. Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$.	
Rohrzucker oder Saccharose	106
Saccharate. Gewinnung des Rübenzuckers	107
Melasse. Milchzucker oder Lactose	108
Melitose. Melicitose. Mycose. Maltose oder Malzfruchtzucker	109
III. Gruppe $(C_6H_{10}O_5)_n$.	
Stärke oder Amylum	109
Inulin. Lichenin. Glycogen. Dextrin. Gummi	110
Pectinstoffe. Cellulose. Nitrocellulosen	111
Schiessbaumwolle. Collodiumwolle. Celluloid	112
Fermente und Gärung.	
Gärung durch organisirte Fermente:	
Alkohol- oder geistige Gährung. Milchsäuregärung . .	113

	Seite
Buttersäure—Glycerin—Schleimige—Fäulnis—Gärung	114
Harnstoffgärung oder Ammoniakgärung	115
Gärung durch lösliche, nicht organisierte Fermente:	
Diastase. Invertin. Emulsin	115
Glycoside. Peptonbildende Fermente	116
Konservierungsmittel:	
Durch Frostkälte, Siedhitze, Austrocknen, Salz, SO_2 , Carbol- säure u. s. w.	116
Durch Metallsalze. Konservierung der Bahnschwellen	117
III. Die aromatischen Verbindungen oder die Benzolderivate.	
Verhalten im allgemeinen	118
Kohlenwasserstoffe	119
Aromatische Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren	120
Benzoltheorie. Ortho—Meta—Para—Stellung	121
Isomerien; benachbarte, symmetrische, unsymmetrische	122
Orts- und Seitenkettenisomerie. Übergänge. Bildung der Kohlenwasserstoffe	123
Der Steinkohlenteer	124
Teerdestillation. Reinigung der Destillate	125
Die Gruppe des Benzols C_6H_6 .	
Benzol. Thiophen	126
Halogenverbindungen des Benzols. Nitrobenzol. Benzol- sulfosäure	127
Phenol oder Carbolsäure. Halogenverbindungen des Phenols	128
Trinitrophenol oder Pikrinsäure	129
Pikrate. Pyrokatechin. Resorcin	130
Hydrochinon. Chinon. Chloranil. Pyrogallol. Oxyhydro- chinon	131
Amidobenzol oder Anilin. Monomethylanilin	132
Dimethylanilin. Diphenylamin	133
Diazo- und Azoverbindungen des Benzols.	
Diazobenzol—niträt—sulfat. Diazoamidobenzol. Anilingelb	133
Di- und Triamidoazobenzol. Azo—Azoxy—Hydrazo—benzol. Tropäoline	134
Die Gruppe des Toluols C_7H_8 .	
Toluol. Chlor- und Brom-toluole. Nitrotoluole. Toluidine	135
Kresole. Orcin. Homobrenzkatechin	136
Derivate des Toluols, entstanden durch Veränder- ung der Methylgruppe.	
Benzylchlorid. Benzalchlorid. Benzylalkohol. Benzaldehyd	137
Benzoësäure. Metanitrobenzoësäure. Amidobenzoësäure	138
Benzoylchlorid. Benzoësäureanhydrid. Hippursäure	139
Verbindungen der Oxybenzylgruppe.	
Oxybenzylalkohol oder Saligenin	139
Salicylaldehyd. Salicylsäure	140
Protokatechusäure, Vanillin. Gallussäure, Gerbsäure	141

Gruppe von Verbindungen mit 8 C-atomen.

Xylole. Xylidine. Phtalsäuren	142
Ortho—Iso—Tere—phtalsäure. Äthylbenzol. Toluylsäuren	143
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Cs-Gruppe.	
Styrol oder Phenyläthylen. Phenylacetylen	144

Gruppe von Verbindungen mit 9 C-atomen.

Cumole. Mesitylen. Pseudocumol. Propylbenzole. Äthyl- toluole. Allylbenzol	144
Zimmt—alkohol—aldehyd—säure. Orthonitrozimmtsäure .	145
Paranitro—Metanitro—Amido—zimmtsäure. Phenylpropiol- säure	146

Gruppe von Verbindungen mit 10 C-atomen.

Durol. Isodurol. Cymol. Thymol. Pyromellithsäure .	147
--	-----

Verbindungen mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

Diphenyl. Diphenylderivate	148
Triphenylmethanderivate. Malachitgrün. Paraleukanilin .	149
Leukanilin. Pararosanilin. Rosanilin	150

Die Anilinfarben.

Geschichtliches	150
Fuchsinbereitung: a) Nitrobenzolverfahren	151
b) Arsensäureverfahren. c) Quecksilberverfahren	152
Methylierte und äthylierte Rosaniline: Jodviolett	153
Methylviolett. Methylgrün	153
Jodgrün. Aldehydgrün	154
Phenylierte Rosaniline: Unlösliches, lösliches Anilinblau .	154
Diphenylaminblau	154
Pariser Grün. Alkaligrün. Anilinschwarz. Violanilin. Safranin	155
Mauveïn. Methylenblau	156

Phenolfarbstoffe.

Corallin. Aurin. Rosolsäure	156
Phtaleïne. Phenolphtaleïn. Fluoresceïn. Eosin	157

Indol- und Indigoblaugruppe.

Indol. Oxindol. Dioxindol. Indoxyl. Isatin	158
Isatinchlorid. Indigoblau. Künstlicher und natürlicher Indigo	159
Indigofärberei	160
Indigoweiss. Indigosulfosäuren	161

Naphtalingruppe.

Naphtalin	161
Naphtalinchloride. Nitronaphtalin. Naphtylamin	162
Naphtalinsulfosäuren. Naphtol. Naphtolsulfosäure	163
Azofarbstoffe aus Naphtol:	
Tropäoline. Biebricher Scharlach. Ponceau. Bordeaux .	164
Naphtochinone. Naphtoësäuren	164

Anthracengruppe.

Anthracen. Anthranol. Oxanthranol. Anthrachinon	165
Anthrachinonsulfosäuren	166

	Seite
Oxanthrachinon. Alizarin	167
Krapp. Garancin	168
Alizarinfärberei. Purpurin	169
Flavopurpurin. Isopurpurin	170
Phenanthrengruppe.	
Phenanthren. Phenanthrenchinon *	170
Pyridin- und Chinolin-Gruppe.	
Pyridin	170
Chinolin. Chinaldin. Lepidin. Cyanin	171
IV. Verbindungen von noch nicht sicher erforschter Struktur.	
A. Alkaloide.	
Sauerstofffreie Alkaloide.	
Piperidin. Coniin. Nicotin	172
Sauerstoffhaltige Alkaloide.	
Alkaloide des Opiums:	
Morphin. Codein. Narcotin. Narcein. Thebaïn . . .	173
Alkaloide der Chinarinde:	
Chinin. Cinchonin	174
Alkaloide der Strychnosarten:	
Strychnin. Brucin	175
Alkaloide der Solanumarten:	
Atropin. Hyoscyamin. Hyoscin	175
Andere Alkaloide des Pflanzenreiches:	
Cocain. Colchicin. Digitalin. Curarin. Veratrin. Sinapin	175
B. Glycoside. Bitterstoffe. Pflanzenfarbstoffe.	
Glycoside.	
Amygdalin. Salicin. Populin. Helicin. Coniferin. Solanin	176
Bitterstoffe.	
Aloin. Cantharidin. Santonin	177
Pflanzenfarbstoffe.	
Hämatoxylin. Brasilin. Carthamin. Curcumin. Chlorophyll.	
Carminsäure	177
C. Ätherische Öle.	
Terpentinöl. Kampfer. Borneol. Menthol	178
D. Balsame und Harze.	
Balsame:	
Terpentin. Peru—Tolu—Copaïva—Kanada—Balsam. Storax	179
Harze:	
Kolophonium. Benzoëharz. Copal. Mastix. Bernstein.	
Kautschuk	179
E. Eiweisskörper.	
Eier-Albumin. Blutfibrin. Kleber	180
Casein. Leimsubstanzen	181

Einleitung.

Bei der Abhandlung der Elemente und ihrer Verbindungen stösst man bei Einhaltung der gebräuchlichen Einteilung in Nichtmetalle und Metalle insofern auf eine Schwierigkeit, als bei einem der ersteren, nämlich bei dem Kohlenstoff, die Beschreibung seiner bekannten Verbindungen einen Umfang im Lehrbuche in Anspruch nehmen würde, grösser als alle übrigen 67 Elemente zusammen erfordern. Um diesen, im Lehrbuche sehr störenden, Umstand zu vermeiden, behandelt man jetzt allgemein die Verbindungen des Kohlenstoffs gesondert. Den Teil der Chemie, der sich mit der Beschreibung von Kohlenstoffverbindungen beschäftigt, nennt man organische Chemie. Hiedurch kann das Gesamtgebiet der Chemie in zwei Hauptabschnitte zerlegt werden:

I. In die unorganische Chemie.

II. In die organische Chemie.

Die Kohlenstoffverbindungen mit dem Namen organische Chemie zu belegen, ist eigentlich nicht mehr gerechtfertigt. Diese Bezeichnung stammt aus einer Zeit, in der die Ansicht herrschte, dass in der lebenden Natur die Elemente ganz anderen Gesetzen gehorchen als in der toten. Noch 1827 definierte der bedeutendste Chemiker der damaligen Zeit, Berzelius, die organische Chemie als die „Chemie der Pflanzen- und Tiersubstanzen; oder der Körper, die unter dem Einfluss der Lebenskraft gebildet werden.“ Aber schon im folgenden Jahre, 1828, gelang es Wöhler, den Harnstoff, den man zuvor nur als Produkt des tierischen Organismus kannte, und bei welchem die organische Natur zweifellos war, künstlich aus den Elementen selbst zusammenzusetzen. Seit dieser Zeit ist es gelungen, zahlreiche organische Stoffe, welche früher nur als das

Produkt der Lebenskraft der Tier- und Pflanzenwelt bekannt waren, künstlich herzustellen. Es ist somit nicht mehr gestattet, einen Unterschied zu machen in den chemischen Naturkräften, welche in der organischen oder in der unorganischen Natur herrschen. Der einer falschen Vorstellung Ausdruck gebende Name „organische Chemie“ sollte mithin eigentlich ganz vermieden und das Gebiet der Chemie eingeteilt werden in kohlenstofffreie Verbindungen und kohlenstoffhaltige. Langjährige Gewohnheit hat aber die kürzere Bezeichnung organische und unorganische Chemie so eingebürgert, dass dieselbe noch heute allgemein benützt wird.

Die organischen Verbindungen enthalten somit als den wesentlichsten Bestandteil den Kohlenstoff; die Verbindungen desselben zu beschreiben, bildet die Aufgabe der organischen Chemie. Der Kohlenstoff verbindet sich teils mit H, teils mit H und O; ferner enthält noch eine grosse Anzahl der organischen Stoffe, wie besonders die tierischen, N; andere sind noch S haltig, wie z. B. das Eiweiss. Übrigens können fast alle Elemente in künstlich gebildete organische Verbindungen eingehen, so dass z. B. Zinkmethyl, Wismutäthyl, Boräthyl u. s. w. entstehen. In den organischen Verbindungen kann H vertreten werden durch die Halogene Chlor, Brom, Jod und Fluor, z. B. Essigsäure $C_2H_4O_2$ und Monochloressigsäure $C_2H_3ClO_2$, ferner durch Metalle, z. B. Essigsäure $C_2H_4O_2$ und essigsäures Kalium $C_2H_3KO_2$.

Der O kann ersetzt werden durch die zweiwertigen Elemente S, Se und Te, z. B. Äther $(C_2H_5)_2O$ und Schwefeläthyl $(C_2H_5)_2S$.

Der N kann substituiert werden durch die dreiwertigen Elemente P, As, Sb und Bi, z. B. H_3N und Trimethylamin $(CH_3)_3N$ sowie Trimethylphosphin $(CH_3)_3P$.

Häufig können auch in den organischen Verbindungen Gruppen von Atomen die Elemente, entsprechend der Wertigkeit, ersetzen. Viele dieser zusammengesetzten Gruppen von Atomen nennt man auch Radikale (von radix, die Wurzel). So kann die einwertige Gruppe NO_2 den H ersetzen, z. B. Benzol C_6H_6 und Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$; oder denkt man sich in der Ameisensäure, CH_2O_2 oder $H.CO.OH$, das eine H Atom durch das einwertige Radikal CH_3 (Methyl) ersetzt, so erhält man die Formel für die Essigsäure: $C_2H_4O_2$ oder $CH_3.CO.OH$.

Mit dem Namen: **Organische Elementaranalyse** bezeichnet man die quantitative Bestimmung der Elemente C, H, O und N der organischen Verbindungen. Ausser diesen vier Elementen müssen häufig noch andere, wie besonders S, Cl, J u. s. w. bestimmt werden. Die Ausführung der organischen Elementaranalyse kann in diesem kurzen Lehrbuch nur in den Grundzügen angedeutet werden.

Bestimmung des C und H.

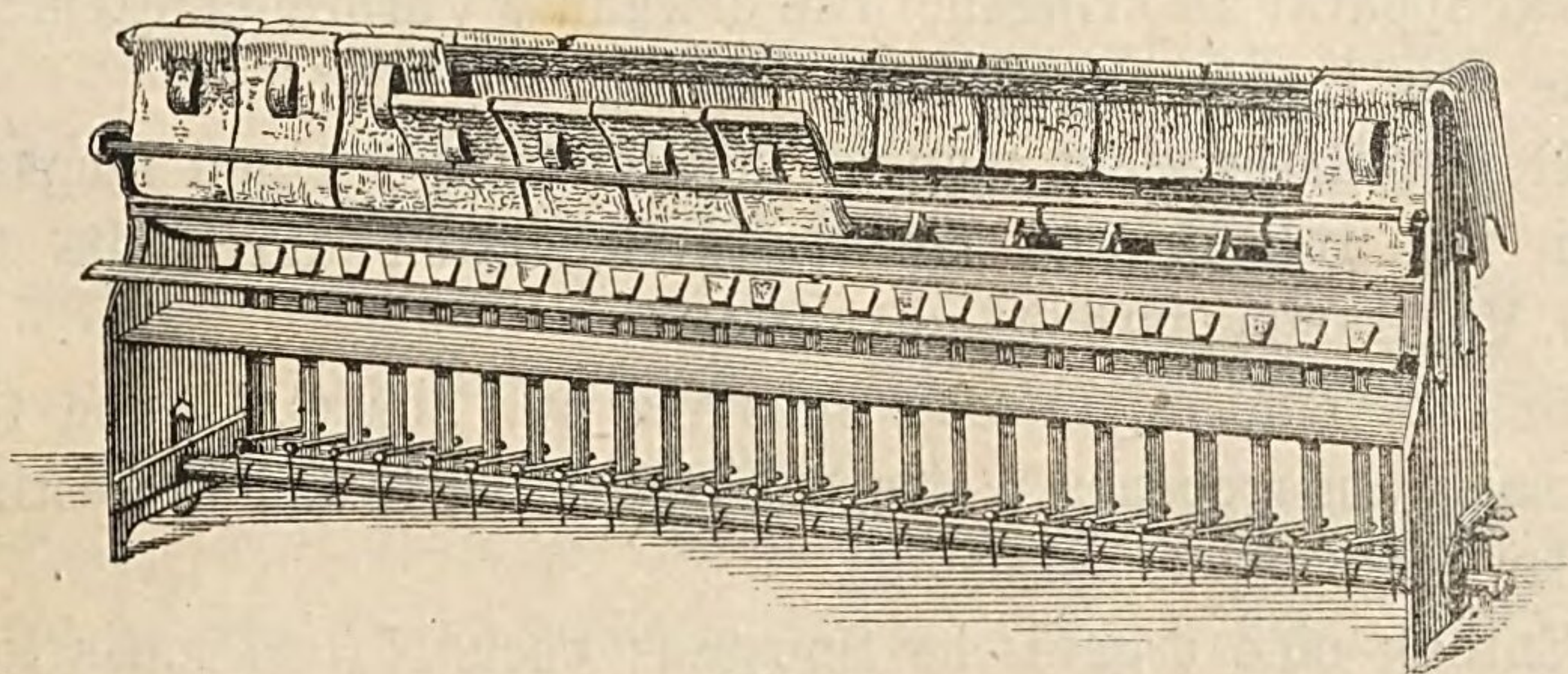
C und H werden immer zu gleicher Zeit in der Weise bestimmt, dass man die abgewogene Menge der organischen Substanz ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ g) mit Kupferoxyd innigst mengt und in einer etwa 90 cm langen und 12 mm weiten, schwerschmelzbaren Glasröhre glüht. Diese Röhre (Fig. 1) wird an einem Ende zu



(Fig. 1.)

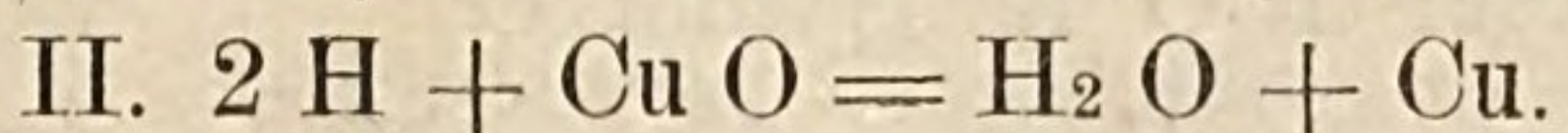
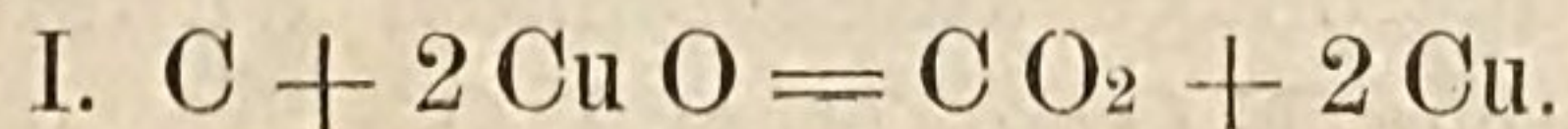
einer feinen Spitze ausgezogen, getrocknet und bis c mit Kupferoxyd gefüllt; dann folgt bis b

das Gemeng der abgewogenen organischen Substanz mit Kupferoxyd, hierauf bis a das zum Ausspülen der Mischungsreibschale, in welcher die gewogene Substanz mit dem Kupferoxyd gemengt wurde, dienende Kupferoxyd und schliesslich reines Kupferoxyd. Zum Erhitzen dieser Röhre dient ein Verbrennungsofen, der früher durch Kohlen, jetzt durch Gas erhitzt wird. Den Verbrennungsofen letzterer Art nach Erlenmeyer zeigt die Fig. 2.



(Fig. 2.)

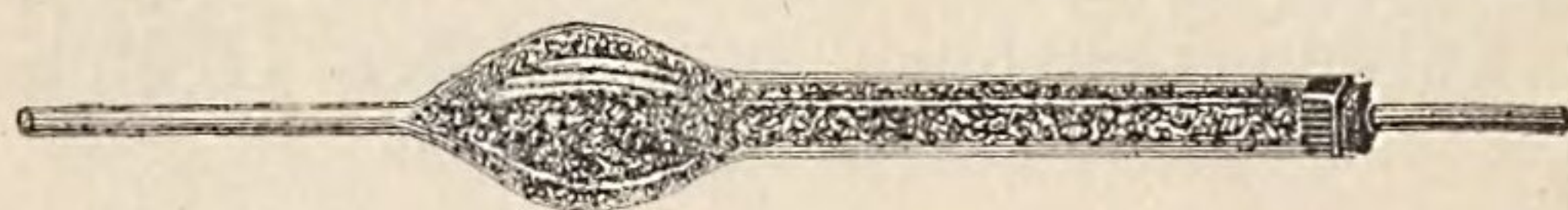
Beim Erhitzen der organischen Substanz mit Kupferoxyd gehen folgende Prozesse vor sich:



Aus dem Gewichte von C O₂ lässt sich also leicht die Menge des vorhandenen C, und aus dem von H₂ O die des vorhandenen

H berechnen. Es verhält sich nämlich C O_2 zu C wie 44 : 12, oder wie 11 : 3, und H_2O zu H wie 18 : 2, oder wie 9 : 1.

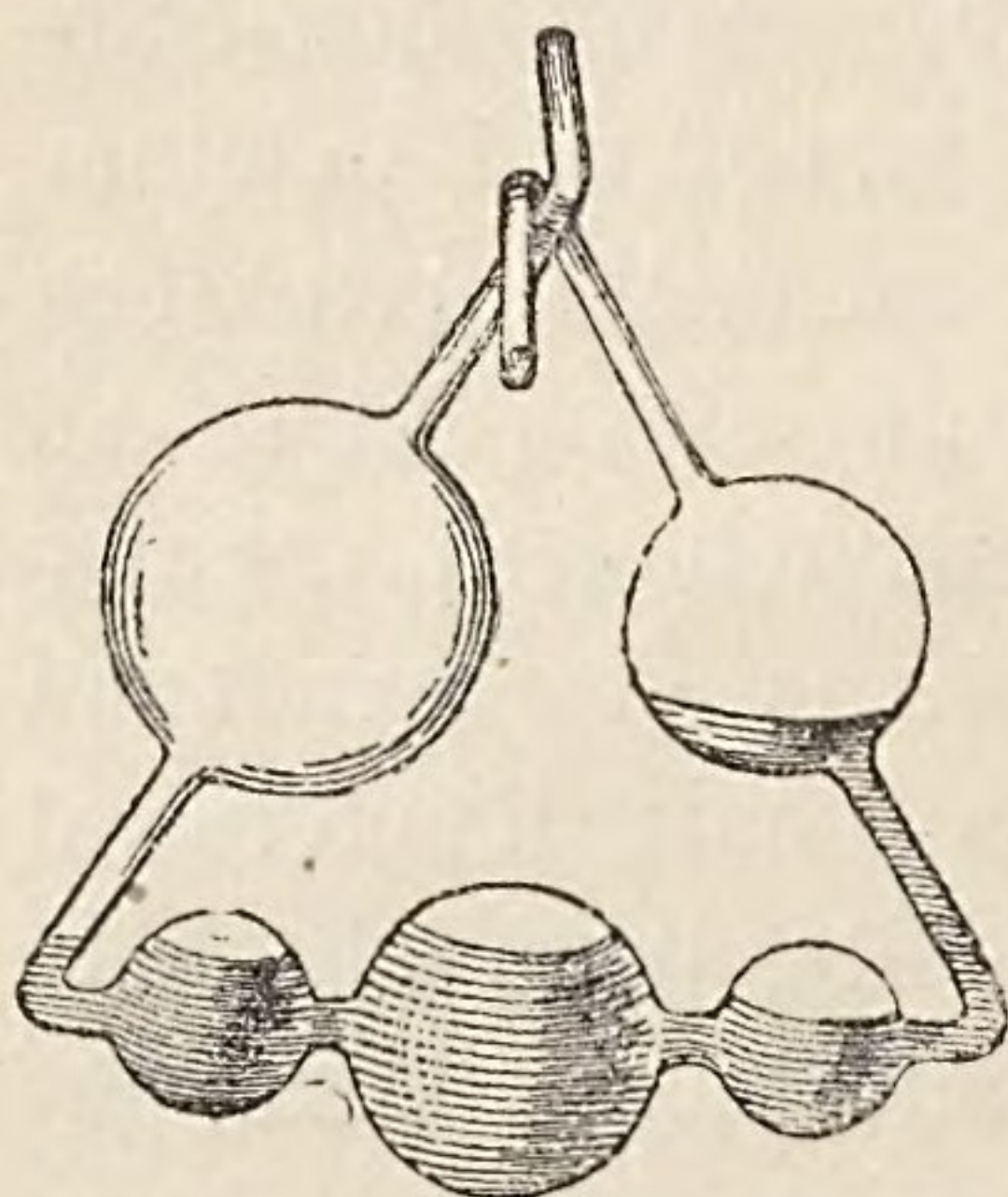
Das Gewicht des erhaltenen H_2O wird ermittelt durch den gewogenen Chlorcalciumapparat (Fig. 3), welcher durch einen



(Fig. 3.)

Kork mit der Verbrennungsröhre luftdicht verbunden wird. Die Gewichtszunahme dieses

Apparates ergibt die Menge des bei der Verbrennung gebildeten



(Fig. 4.)

Wassers. C O_2 wird bestimmt durch den Liebig'schen Kugelapparat (Fig. 4), der mit Kalilauge gefüllt ist, gleichfalls durch die Gewichtszunahme desselben; dieser Kugelapparat wird durch ein Kautschukrohr mit der Chlorcalciumröhre luftdicht verbunden.

Die Verbrennung wird so geleitet, dass zuerst der vordere Teil der Verbrennungsröhre bis a (Fig. 1) ins Glühen kommt, dann wird a b und hierauf sehr allmählich b c erhitzt. Das gebildete H_2O nimmt die Chlorcalciumröhre und C O_2 der Kaliapparat auf. Sobald keine Gasblasen den letzteren Apparat passieren, bricht man die Spitze nach c ab und saugt einen langsamen Luftstrom durch, um alles H_2O und C O_2 in das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat zu bringen. Die erwähnte Verbrennungsmethode ist die von Liebig angegebene.

Gegenwärtig zieht man es meistens vor, einen langsamen Strom von reinem und trockenem Sauerstoff durch die bei c offene Verbrennungsröhre zu leiten.

Besteht eine organische Substanz nur aus C, H und O, so wird nach angegebener Weise der Gehalt an C und H bestimmt, und der Rest für O gerechnet.

Enthält eine organische Substanz noch N, so muss in die Verbrennungsröhre vor a noch eine Schichte von Kupferspänen gegeben werden, indem sich sonst NO, Stickoxyd, bilden könnte, welches von der Kalilauge aufgenommen würde. Das glühende Kupfer zersetzt aber NO in N und O.

Bestimmung des N.

Zwei Methoden zur Bestimmung des N in organischen Substanzen sind im Gebrauch.

a) die direkte Bestimmung des N dem Volumen nach. (Methode von Dumas),

b) die indirekte Bestimmung des N durch Ueberführung in Ammoniak, H_3N . (Methode von Will und Varrentrapp).

Die erstere Methode ist für alle Nhaltigen Verbindungen brauchbar, letztere dagegen nicht, indem weder Salpetersäure- noch Nitroverbindungen, noch Indigo, Chinin u. s. w. allen N als H_3N abgeben.

a) Bestimmung von N dem Volumen nach.

Hiezu wird die bei a zugeschmolzene Verbrennungsröhre



(Fig. 5.)

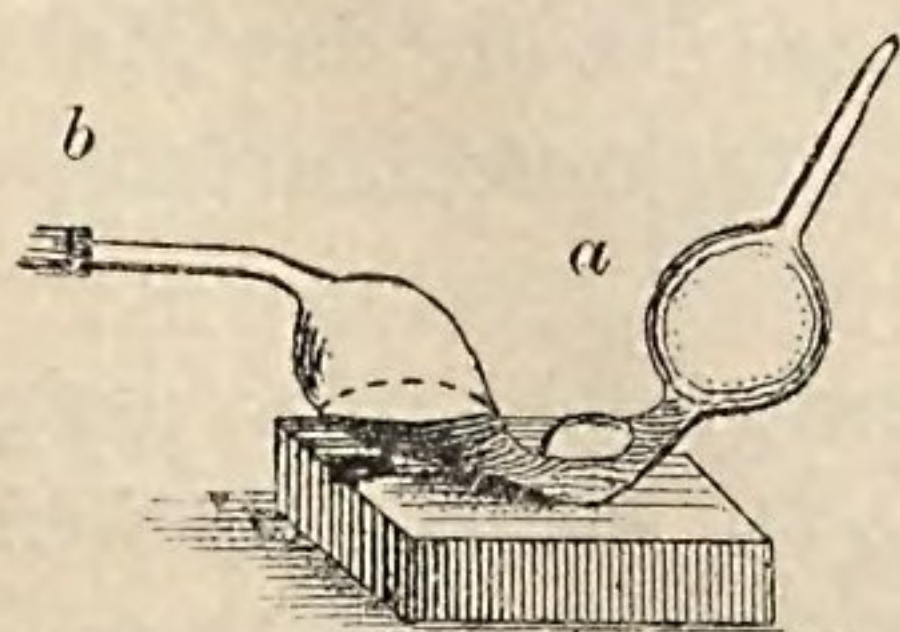
(Fig. 5) benützt; a b enthält doppelkohlensaures Natron, Na H C O_3 , welches beim Erhitzen C O_2 abgibt; b c ist mit Kupferoxyd, c d mit dem Gemeng der abgewogenen organischen Substanz und Kupferoxyd, d e mit reinem Kupferoxyd und e f mit Kupferspänen gefüllt. Bei f wird die Verbrennungsröhre mittelst Korks mit einer Gasleitungsröhre versehen.

Zuerst wird durch Erwärmen von a b die Luft in der Röhre durch C O_2 verdrängt, dann werden die entweichenden Gase über Quecksilber in einem graduierten Glaszylinder, der zum Teil mit Kalilauge gefüllt ist, aufgefangen, wobei zuerst e f, dann d e, dann sehr allmählich c d und b c erhitzt werden. Glüht die Röhre von b bis f, so wird durch Erwärmen von a b nochmals C O_2 entwickelt, um allen N in den Messzylinder zu treiben, in welchem C O_2 durch die Kalilauge absorbiert wird, so dass N dem Volumen nach bestimmt werden kann; wobei 1 Liter N von 0° bei Normalbarometerstand (760 mm) 1,254 g. wiegt.

b) Bestimmung von N als H_3N .

Die Mehrzahl der Nhaltigen organischen Substanzen gibt durch Glühen mit Natronkalk (1 Teil Natriumhydroxyd mit 2 Teilen Aetzkalk) den N als H_3N ab.

Hiezu wird die abgewogene Substanz, mit Natronkalk gemischt, in eine Verbrennungsröhre gegeben; letztere mit Natronkalk vollgefüllt und (Fig. 6) durch den Kork b mit dem Kugelapparat a, der mit Salzsäure gefüllt ist, luftdicht verbunden.



(Fig. 6.)

Wird die Verbrennungsröhre erhitzt, so nimmt diese Salzsäure das gebildete H_3N auf. Die Menge von H_3N kann hierin als Platinsalmiak ($2\text{N H}_4\text{Cl}$, Pt Cl_4 mit 6,28 Proz. N) bestimmt oder durch Titrieren ermittelt werden.

Bestimmung von S, P und der Halogene in organischen Substanzen.

Durch Glühen der S haltigen Substanz mit Soda und Salpeter erhält man den S als Sulfat, bestimmbar als Ba S O_4 . Eine P haltige Substanz gibt dadurch Phosphat, fällbar als $\text{Mg. N H}_4. \text{P O}_4$.

Zur Bestimmung der Halogene glüht man die gewogene Substanz mit reinem Aetzkalk, löst in Salpetersäure und fällt mit Silberlösung als Ag Cl u. s. w. Eine nähere Beschreibung der Vorsichtsmassregeln, welche bei der Elementaranalyse von organischen Substanzen, die S, P, Cl oder noch weitere Elemente enthalten, zu beachten sind, würde den Zweck eines kurzen Lehrbuches überschreiten.

Molekularformel, berechnet aus den Ergebnissen der Elementaranalyse.

Diese Berechnungsweise soll an Beispielen gezeigt werden.

So ergibt die Elementaranalyse der Essigsäure, dass z. B. 0,250 g. Essigsäure beim Verbrennen mit Kupferoxyd eine Zunahme des Gewichtes des Chlorcalciumapparates um 0,1494 g. $\text{H}_2 \text{O}$ und des Kaliapparates um 0,3666 g. C O_2 bewirken.

Da nun in 0,1494 g. $\text{H}_2 \text{O}$ $\frac{0,1494}{9} = 0,0166$ g. H und in 0,3666 g. C O_2 $\frac{0,3666 \times 3}{11} = 0,1000$ g. C enthalten sind, so müssen 0,250 g. Essigsäure,

die nur die Elemente C, H und O enthält, aus

0,1000 g. C
0,0166 „ H und
0,1334 „ O bestehen.
0,2500 „

Dividiert man diese Zahlen durch die betreffenden Atomgewichte, so erhält man:

$$\begin{aligned} \text{C} &= \frac{0,1000}{12} = 0,0833, \\ \text{H} &= \frac{0,0166}{1} = 0,0166, \\ \text{O} &= \frac{0,1334}{16} = 0,0833. \end{aligned}$$

Diese Quotienten verhalten sich aber wie 1 zu 2, zu 1.

Die empirische Formel der Essigsäure ergibt sich somit zu $\text{C H}_2 \text{O}$. Nun ist aber Essigsäuredampf 30mal schwerer als Wasserstoff; das Molekulargewicht muss also sein $2 \times 30 = 60$, und somit die Molekularformel $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$; denn $24 + 4 + 32 = 60$.

Stellt man aus der Essigsäure die Salze: essigsaures Silber oder essigsaures Kalium dar, so ist die einfachste Formel: $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{Ag O}_2$, resp. $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{K O}_2$. Diese Formeln können nicht verkleinert werden, ohne Bruchteile von Atomen

zu erhalten; es bleibt also auch aus diesem Grunde die Formel $C H_2 O$ für die Essigsäure ausgeschlossen. Aber auch die Formel $C_3 H_6 O_3$ ist unmöglich; denn da wäre das Silbersalz $C_3 H_{4\frac{1}{2}} Ag_{1\frac{1}{2}} O_3$. Es bleiben also für die Essigsäure nur die Formeln: $C_2 H_4 O_2$, $C_4 H_8 O_4$, $C_6 H_{12} O_6$ u. s. w. Dass hievon $C_2 H_4 O_2$ die wahre Molekularformel ist, das lässt sich nur aus der Dichte des Essigsäuredampfes mit Sicherheit bestimmen.

Oder durch Verbrennen von 0,300 g. Harnstoff mit Kupferoxyd erhält man: 0,220 g. $C O_2$ und 0,180 g. $H_2 O$; ferner erhält man nach der Dumas'schen Methode aus 0,500 g. Harnstoff 185 . c. c. N (bei 0° und Normalbarometerstand).

$$\text{Daraus folgt: } C = \frac{0,220 \times 3}{11} = 0,060 \text{ g. und}$$

$$H = \frac{0,180}{9} = 0,020 \text{ g. in 0,300 g. Harnstoff,}$$

oder in 100 Harnstoff: 20,00 Proz. C und
6,66 „ H.

Die erhaltenen 185 . c. c. N. wiegen, (da 1000 . c. c. N = 1,254 g.), 0,233 g. Enthalten 0,500 g. Harnstoff 0,233 g. N, so sind in 100 Harnstoff 46,66 Proz. N. vorhanden. Da nun der Harnstoff nur die Elemente C, H, N und O enthält, so ist die prozentische Zusammensetzung desselben:

20,0000	Proz. C
6,6666	„ H
46,6666	„ N und
26,6668	„ O
100,0000.	

Durch Division dieser Zahlen durch die betreffenden Atomgewichte erhält man

$$C = \frac{20,0000}{12} = 1,6666$$

$$H = \frac{6,6666}{1} = 6,6666$$

$$N = \frac{46,6666}{14} = 3,3333$$

$$O = \frac{26,6668}{16} = 1,6666.$$

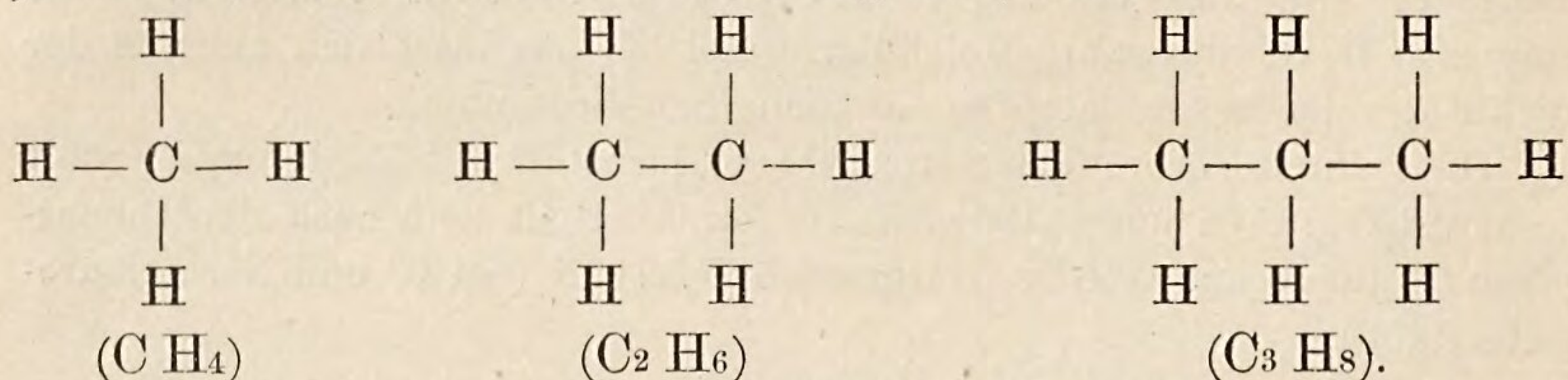
Diese Quotienten verhalten sich wie 1 zu 4, zu 2, zu 1. Es ist also die empirische Formel für Harnstoff $C H_4 N_2 O$. Die Molekularformel lässt sich hier nicht mit voller Sicherheit bestimmen, weil der Harnstoff nicht ohne Zersetzung vergasbar ist.

Die Konstitution oder Struktur der Kohlenstoffverbindungen.

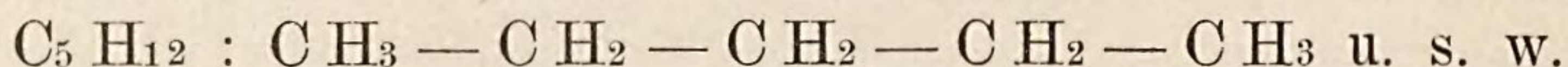
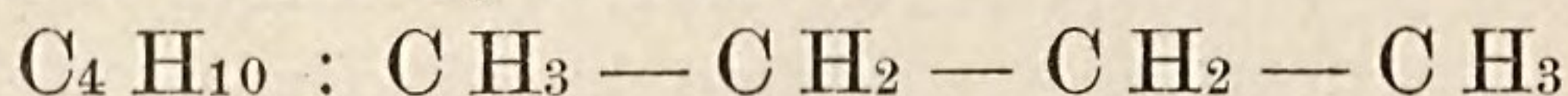
Der Kohlenstoff ist ein vierwertiges Element; verbinden sich 2 C-atome, so ist die Maximalvalenz = 6, indem eine Verbindungseinheit des einen Atoms eine des zweiten sättigt. Die Verbindung von 3 C-atomen ist in maximo 8 wertig, die von 4 C-atomen 10 wertig und die von n C-atomen $2n + 2$ wertig.

Legt man die einfachsten Verbindungen der Kohlenstoffatome,

nämlich die mit Wasserstoff, zu Grunde, so ergibt sich für die Verkettung der Kohlenstoffatome folgende Darstellung, wobei je ein Strich eine einfache Bindung andeutet:



Führt man diese Reihe weiter fort, so folgen die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_4 \text{H}_{10}$, $\text{C}_5 \text{H}_{12}$ u. s. w. Dieselben lassen sich ausdrücken durch die allgemeine Formel $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$. In diesen kann eine kettenförmige Verbindung des Kohlenstoffes angenommen werden, z. B. für



In diesen Kohlenwasserstoffen ist die Differenz: C H_2 ; dieselben lassen sich in eine sogenannte homologe Reihe bringen. Homologe Substanzen nennt man solche, welche ein analoges chemisches Verhalten zeigen und sich in eine Reihe bringen lassen, deren Glieder sich um bestimmte Differenzen, (besonders um die Differenz C H_2), unterscheiden. Solche homologe Reihen benennt man meistens nach ihren Anfangsgliedern. So hat man

bei der Differenz CH_2

die Methanreihe	die Methylalkoholreihe	die Ameisensäurereihe
Methan . C H_4	Methylalkohol $\text{C H}_4 \text{ O}$	Ameisensäure $\text{C H}_2 \text{ O}_2$
Äthan . . $\text{C}_2 \text{ H}_6$	Äthylalkohol $\text{C}_2 \text{ H}_6 \text{ O}$	Essigsäure $\text{C}_2 \text{ H}_4 \text{ O}_2$
Propan . . $\text{C}_3 \text{ H}_8$	Propylalkohol $\text{C}_3 \text{ H}_8 \text{ O}$	Propionsäure $\text{C}_3 \text{ H}_6 \text{ O}_2$
Butan . . . $\text{C}_4 \text{ H}_{10}$	Butylalkohol $\text{C}_4 \text{ H}_{10} \text{ O}$	Buttersäure $\text{C}_4 \text{ H}_8 \text{ O}_2$
Pentan . . $\text{C}_5 \text{ H}_{12}$	Amylalkohol $\text{C}_5 \text{ H}_{12} \text{ O}$	Valeriansäure $\text{C}_5 \text{ H}_{10} \text{ O}_2$
Hexan . . . $\text{C}_6 \text{ H}_{14}$	Hexylalkohol $\text{C}_6 \text{ H}_{14} \text{ O}$	Capronsäure $\text{C}_6 \text{ H}_{12} \text{ O}_2$
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

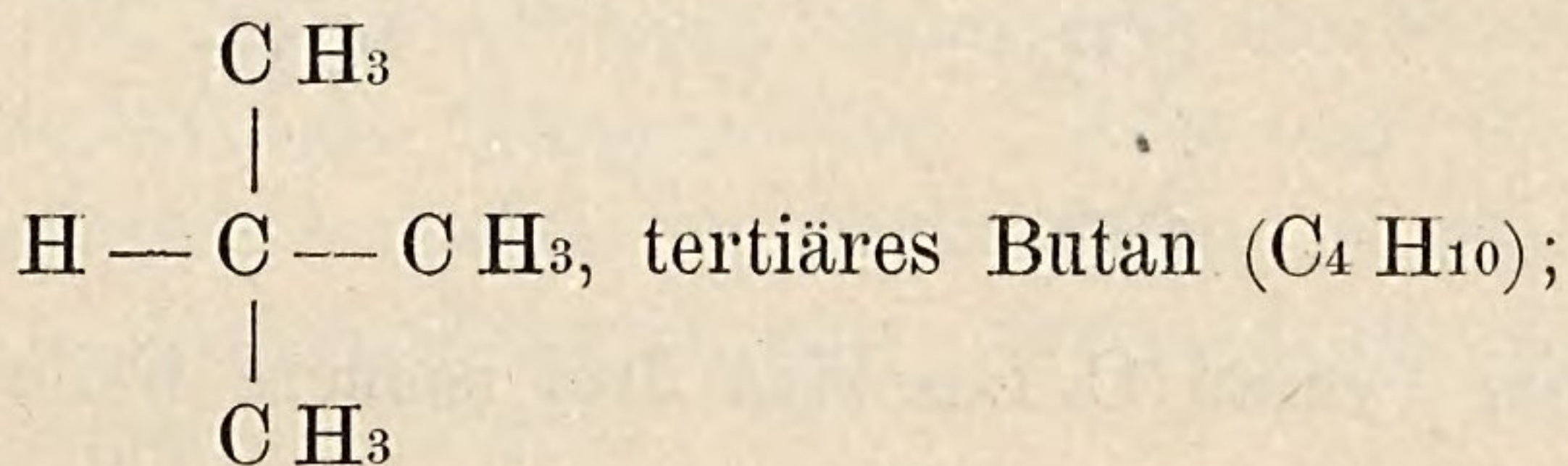
In homologen Reihen sind die Siedepunkte der einzelnen Glieder nahezu proportional um den Zuwachs von C H_2 . So siedet

Methylalkohol	bei 60°	Differenz	Ameisensäure	bei 99°	Differenz
Äthylalkohol	„ 78,5	$\left. \begin{array}{l} 18,5^\circ \\ 19^\circ \end{array} \right\}$	Essigsäure	„ 119	$\left. \begin{array}{l} 20^\circ \\ 21^\circ \end{array} \right\}$
Propylalkohol	„ 97,5	$\left. \begin{array}{l} 19^\circ \\ 19,5^\circ \end{array} \right\}$	Propionsäure	„ 140	$\left. \begin{array}{l} 21^\circ \\ 22^\circ \end{array} \right\}$
Butylalkohol	„ 117	$\left. \begin{array}{l} 19,5^\circ \\ 20^\circ \end{array} \right\}$	Buttersäure	„ 162	$\left. \begin{array}{l} 22^\circ \\ 22^\circ \end{array} \right\}$
Amylalkohol	„ 137	$\left. \begin{array}{l} 20^\circ \\ 20^\circ \end{array} \right\}$	Valeriansäure	„ 184	$\left. \begin{array}{l} 22^\circ \\ 21^\circ \end{array} \right\}$
Hexylalkohol	„ 157	$\left. \begin{array}{l} 20^\circ \end{array} \right\}$	Capronsäure	„ 205	$\left. \begin{array}{l} 21^\circ \end{array} \right\}$

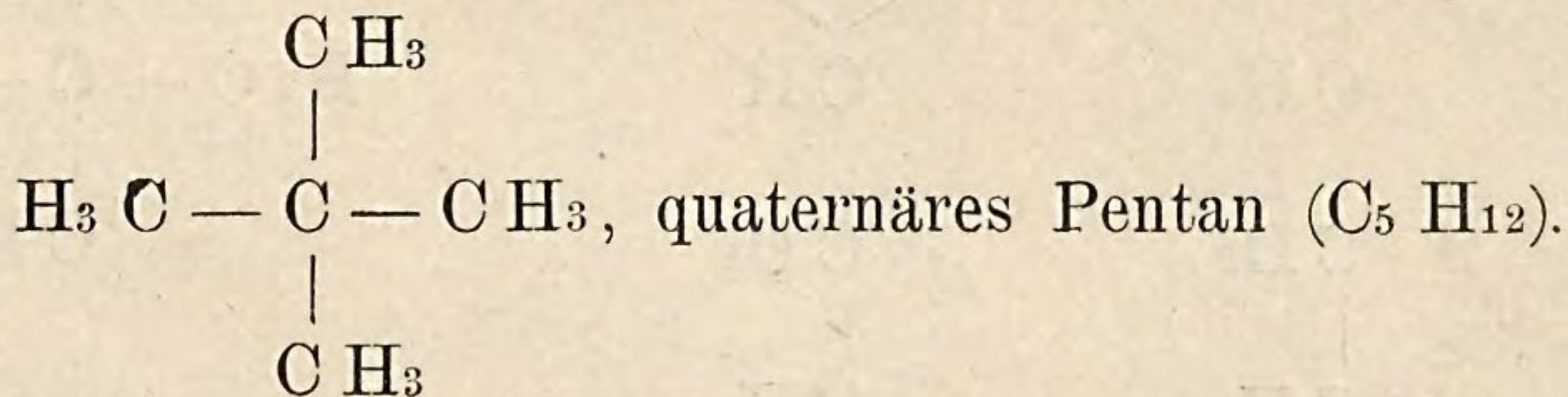
Bei der Differenz $C_4 H_2$ die Reihe:

Benzol	$C_6 H_6$
Naphtalin	$C_{10} H_8$
Phenanthren	$C_{14} H_{10}$
Chrysen	$C_{18} H_{12}$
Picen	$C_{22} H_{14}$ u. s. w.

Verbinden sich die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$, wie erwähnt, zu einfachen, offenen Ketten, $CH_3 - (CH_2)_n - CH_3$, so nennt man diese Struktur die **normale**, worin man die mittelständigen C-atome von den endständigen unterscheidet; die mittelständigen besitzen noch 2 Wertigkeiten, welche z. B. durch 2 H gesättigt sind (wie in CH_2); die endständigen sind an 3 H gebunden. Verbinden sich die Kohlenstoffatome mit drei anderen Kohlenstoffatomen, so nennt man diese Bindung eine **tertiäre**, z. B.

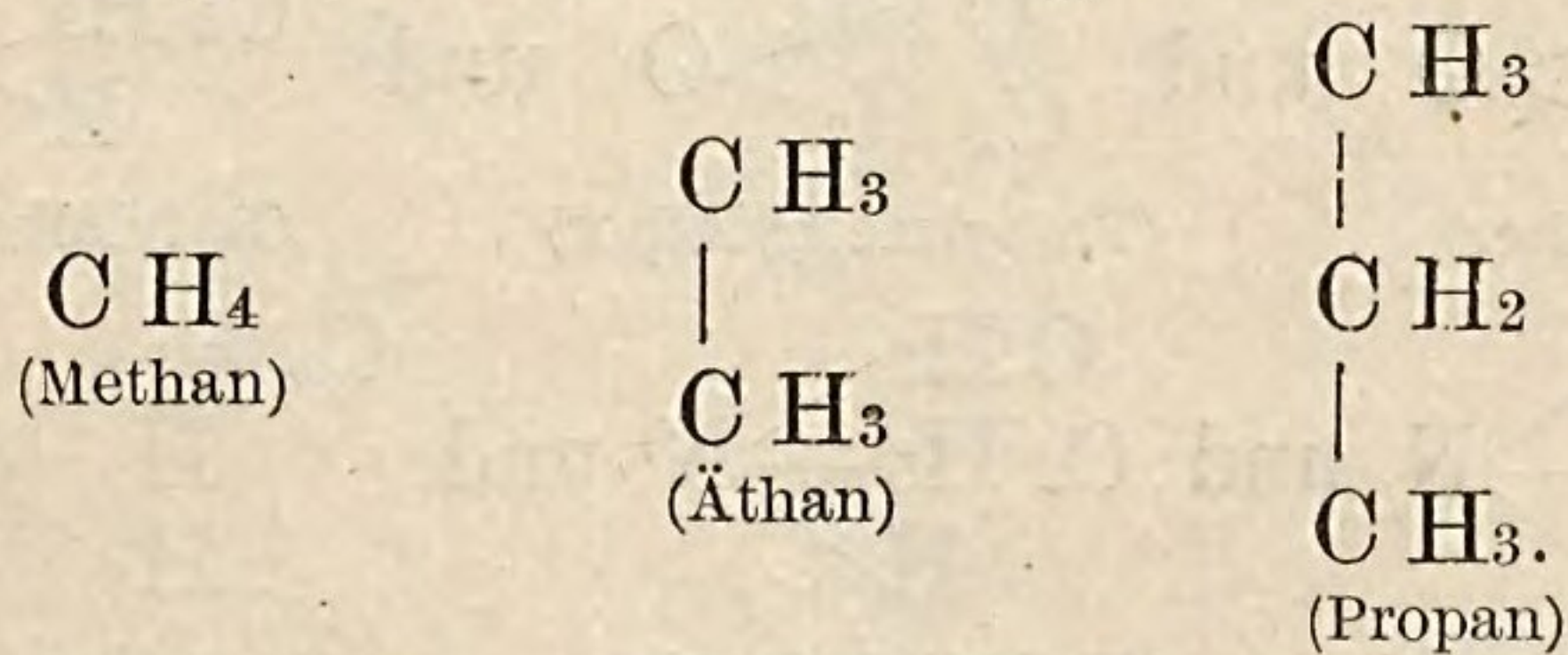


verbinden sich die Kohlenstoffatome mit vier anderen Kohlenstoffatomen, so bezeichnet man diese Bindung als eine **quaternäre**, z. B.



Die isomeren Verbindungen sind in der organischen Chemie von besonderer Wichtigkeit und Häufigkeit. Die isomeren Fälle sind dadurch bedingt, dass die Kohlenstoffatome auf verschiedene Weise aneinander gelagert sind.

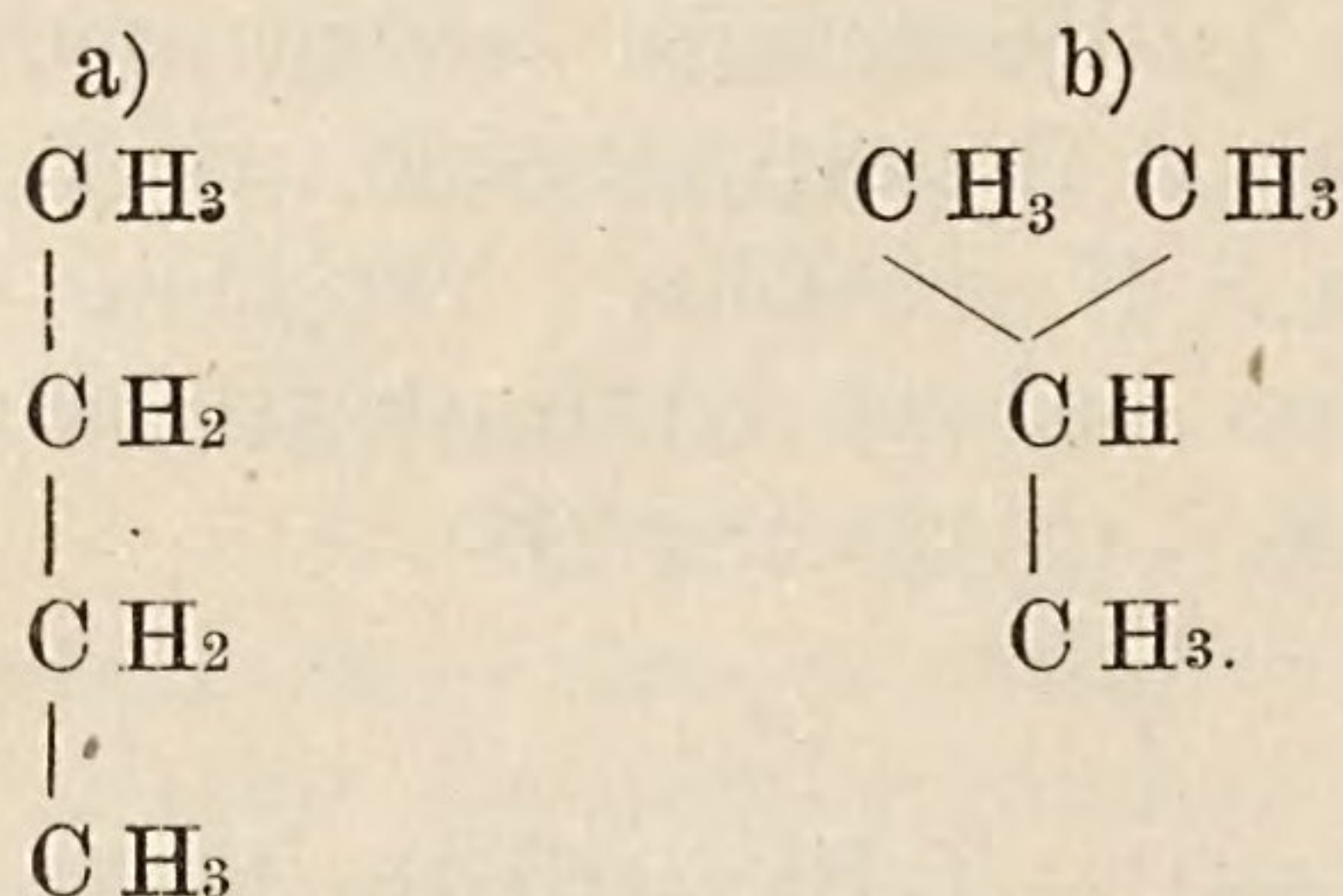
Von der Methanreihe z. B. können die drei ersten Glieder keine Isomerien zeigen, wie sich aus folgender Darstellung ergibt:



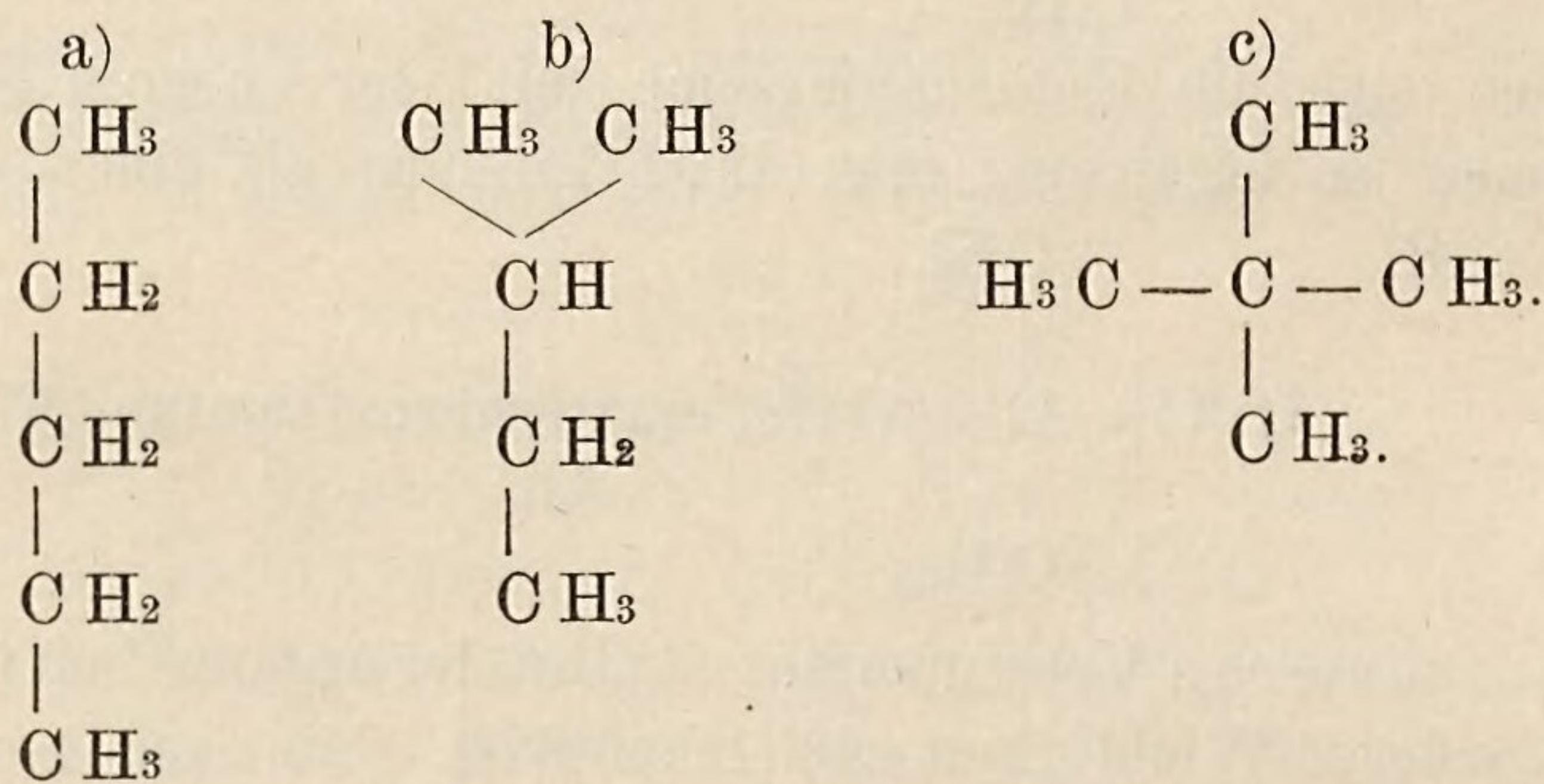
Im Methan ist gar keine Verschiedenheit in der Lagerung der vier H-atome an den C-kern möglich, da alle vier Valenzen

des C gleichwertig sind; im Aethan und im Propan ändert sich auch nichts durch Versetzung der am Ende stehenden Glieder. Dagegen beim vierten Kohlenwasserstoff dem Butan C_4H_{10} , sind Isomerien möglich; letzteres leitet sich aus dem Propan C_3H_8 dadurch ab, dass ein H-atom in C_3H_8 durch die Gruppe CH_3 ersetzt wird. Nun kann im Propan

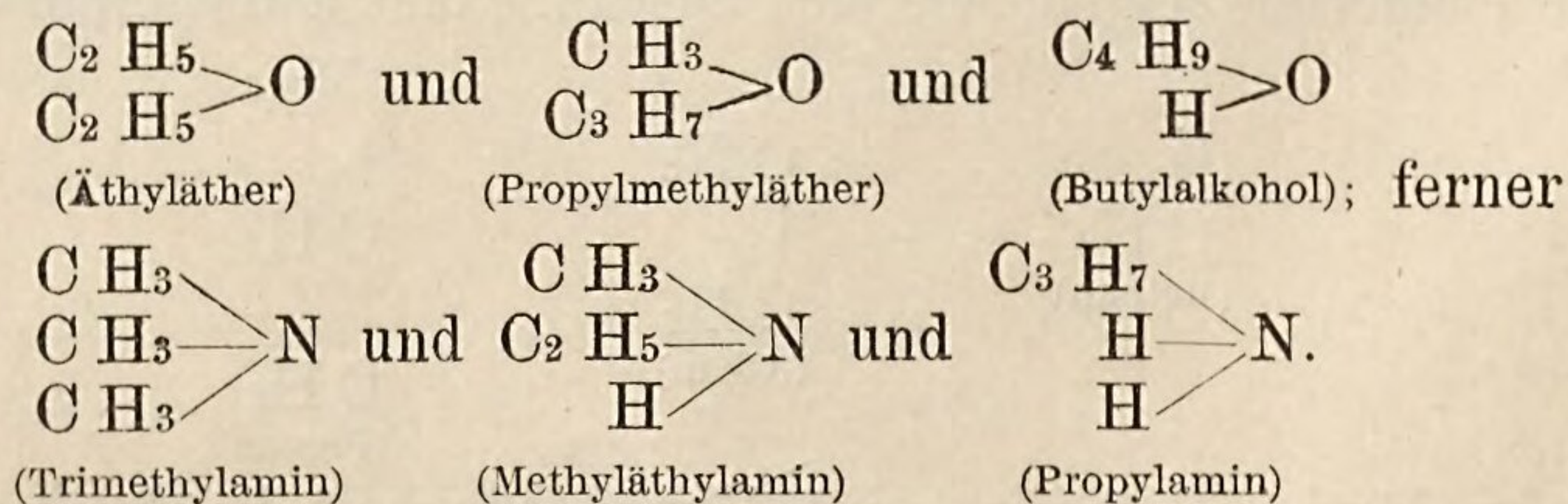
CH_3 dieser Ersatz entweder a) am Kohlenstoffatom
 | am Ende der Kette oder b) an dem in der Mitte
 CH_2 stattfinden, wodurch zwei isomere Fälle möglich
 | sind, wie folgende Darstellung zeigt:
 CH_3



Beim Pentan C_5H_{12} sind drei isomere Fälle möglich:



Die metameren Verbindungen enthalten verschiedene Kohlenstoff haltige Gruppen durch ein mehrwertiges Element verbunden, z. B.



In allen organischen, also Kohlenstoff haltigen, Verbindungen ist stets die Summe der ungeradwertigen, d. h. ein- und dreiwertigen, Elemente eine gerade Zahl.

Z. B. im Nitroglycerin $C_3 H_5 O_3 (N O_2)_3$ ist $5 + 3 = 8$, oder in der Trichlormilchsäure $C Cl_3 . C H . O H . C O_2 H$ ist $3 + 1 + 1 + 1 = 6$.

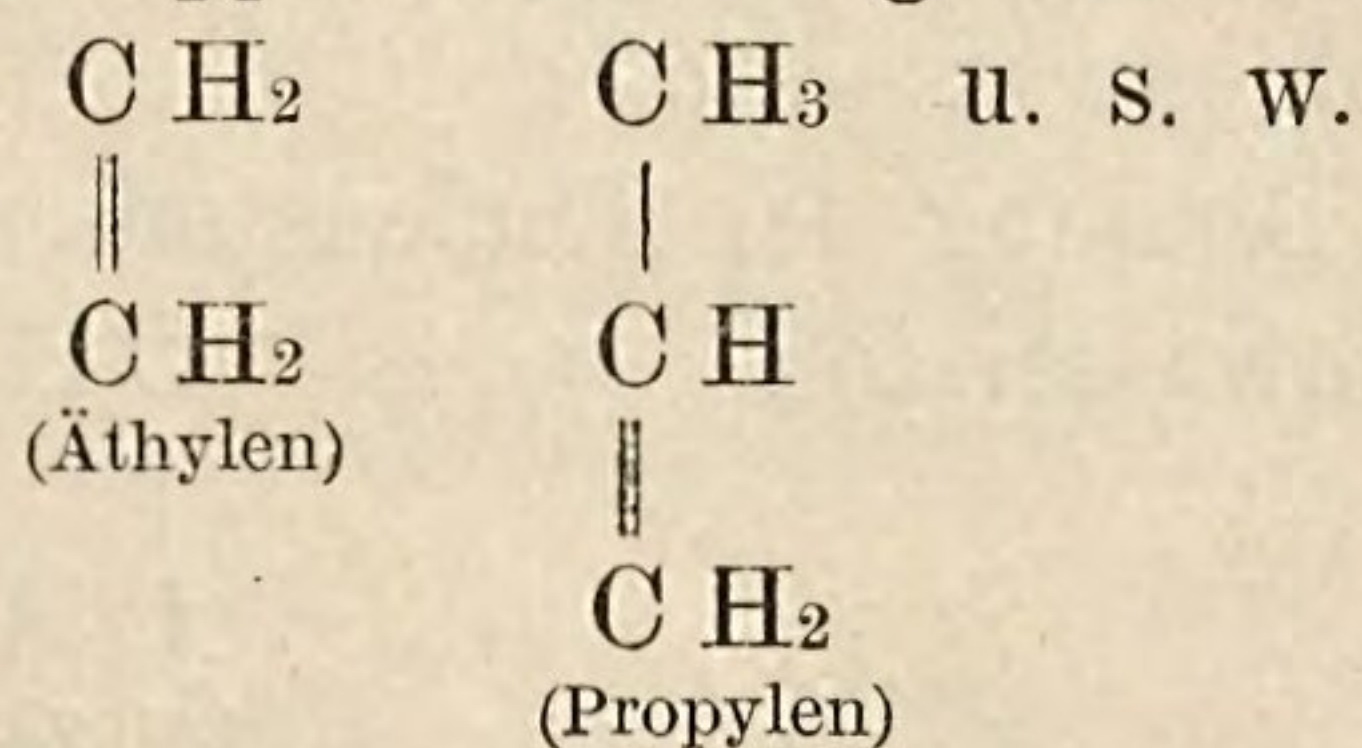
Dieses Gesetz nennt man das Gesetz der paaren Atomzahlen. Dasselbe erklärt sich aus der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und aus der Verbindung der Elemente nach einzelnen Affinitäten.

So sind z. B. möglich die Verbindungen $C Cl_4, C_2 Cl_4, C_2 Cl_6$, dagegen können Verbindungen von der Molekularformel $C Cl_3$ oder $C Cl$ frei nicht vorkommen. Ferner kann $C_2 N_2$ (Cyan) frei vorkommen, dagegen nicht $C N$, während $C N H$ wieder möglich ist.

Verbindungen, welche gegen dieses Gesetz verstossen würden, können also im freien Zustand nicht existieren; dagegen lässt sich die Gegenwart derselben in Verbindungen annehmen. Solche Kohlenstoff haltige Gruppen nennt man Radikale. Dieselben sind ungesättigte Gruppen von bestimmter Wertigkeit. Aus den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe ($C_n H_{2n+2}$) erhält man durch Wasserstoffentziehung verschiedenwertige Radikale nach folgender Ableitung:

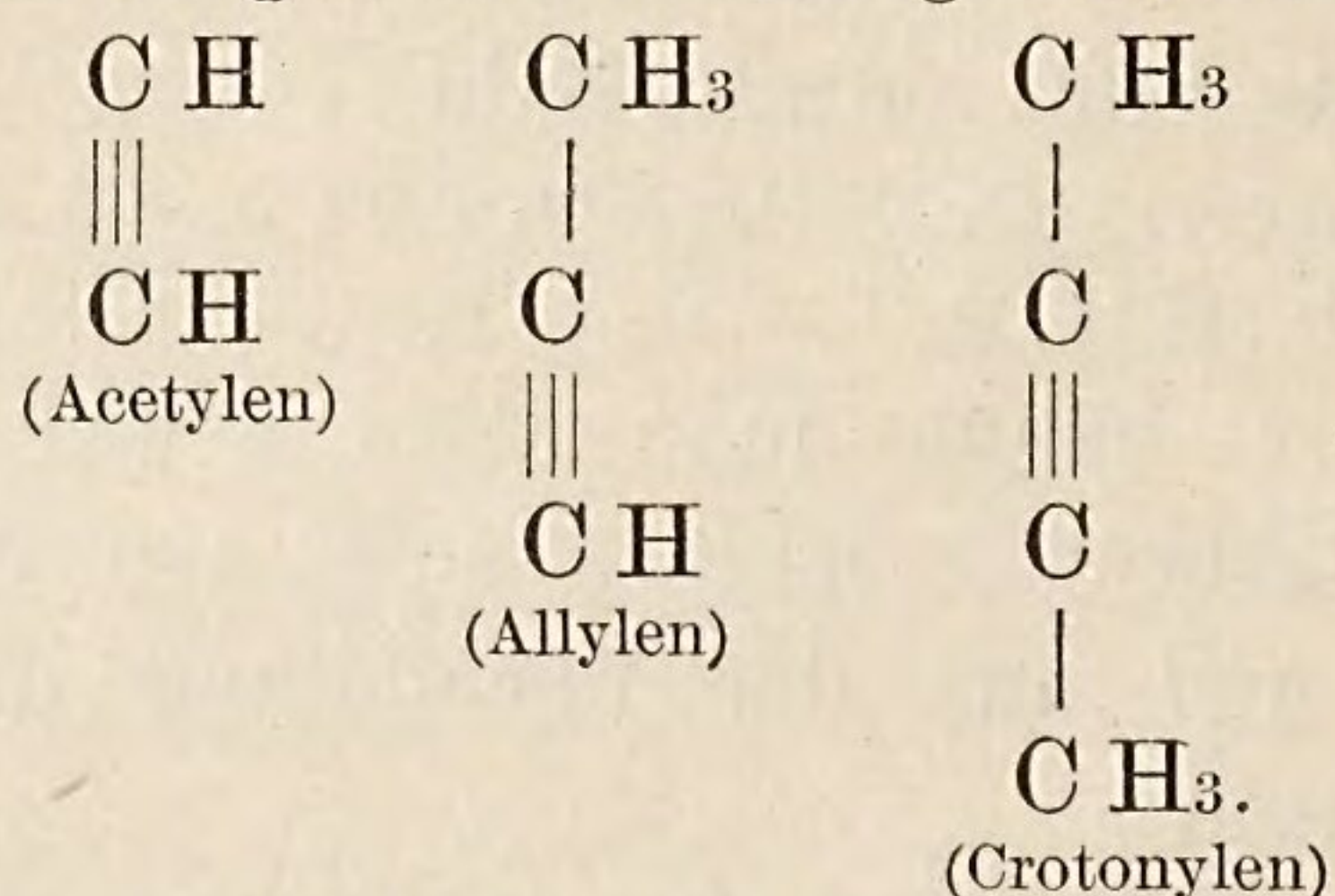
Kohlenwasserstoffmolekül:	$C H_4$ (Methan)	$C_2 H_6$ (Äthan)	$C_3 H_8$ (Propan)	$C_4 H_{10}$ (Butan)
Einwertige Radikale:	$C H_3$ (Methyl)	$C_2 H_5$ (Äthyl)	$C_3 H_7$ (Propyl)	$C_4 H_9$ (Butyl)
Zweiwertige Radikale:	$C H_2$ (Methylen)	$C_2 H_4$ (Äthylen)	$C_3 H_6$ (Propylen)	$C_4 H_8$ (Butylen)
Dreiwertige Radikale:	$C H$ (Methenyl)	$C_2 H_3$ (Vinyl)	$C_3 H_5$ (Glyceryl)	$C_4 H_7$ (Crotonyl)
Vierwertige Radikale:	C (Kohlenstoff)	$C_2 H_2$ (Acetylen)	$C_3 H_4$ (Allylen)	$C_4 H_6$ (Crotonylen)

Von diesen Radikalen können die ein- und dreiwertigen nicht frei vorkommen nach dem Gesetz der paaren Atomzahlen. Die zweiwertigen können frei dann auftreten, wenn sich zwei Kohlenstoffatome gegenseitig in folgender Weise binden, wobei zwei Striche eine doppelte Bindung andeuten:



Das Methylen, $C H_2$, ist frei nicht bekannt, da sich keine zwei Kohlenstoffatome in demselben vorfinden.

Die vierwertigen Radikale kommen frei vor, wobei sich die Kohlenstoffatome in folgender Weise gebunden haben:



Die einwertigen Radikale verdoppeln sich gewöhnlich beim Ausscheiden aus den Verbindungen: so geben z. B. zwei Methyl (C H_3) das frei vorkommende Dimethyl oder Aethan, $\text{C}_2 \text{H}_6$.

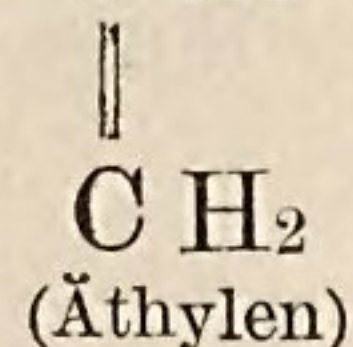
Einteilung der Verbindungen des Kohlenstoffs.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs teilt man seit einer Reihe von Jahren in zwei grosse Klassen:

- I. In die Fettkörper oder Methanderivate.
- II. In die aromatischen Substanzen oder Benzolderivate.

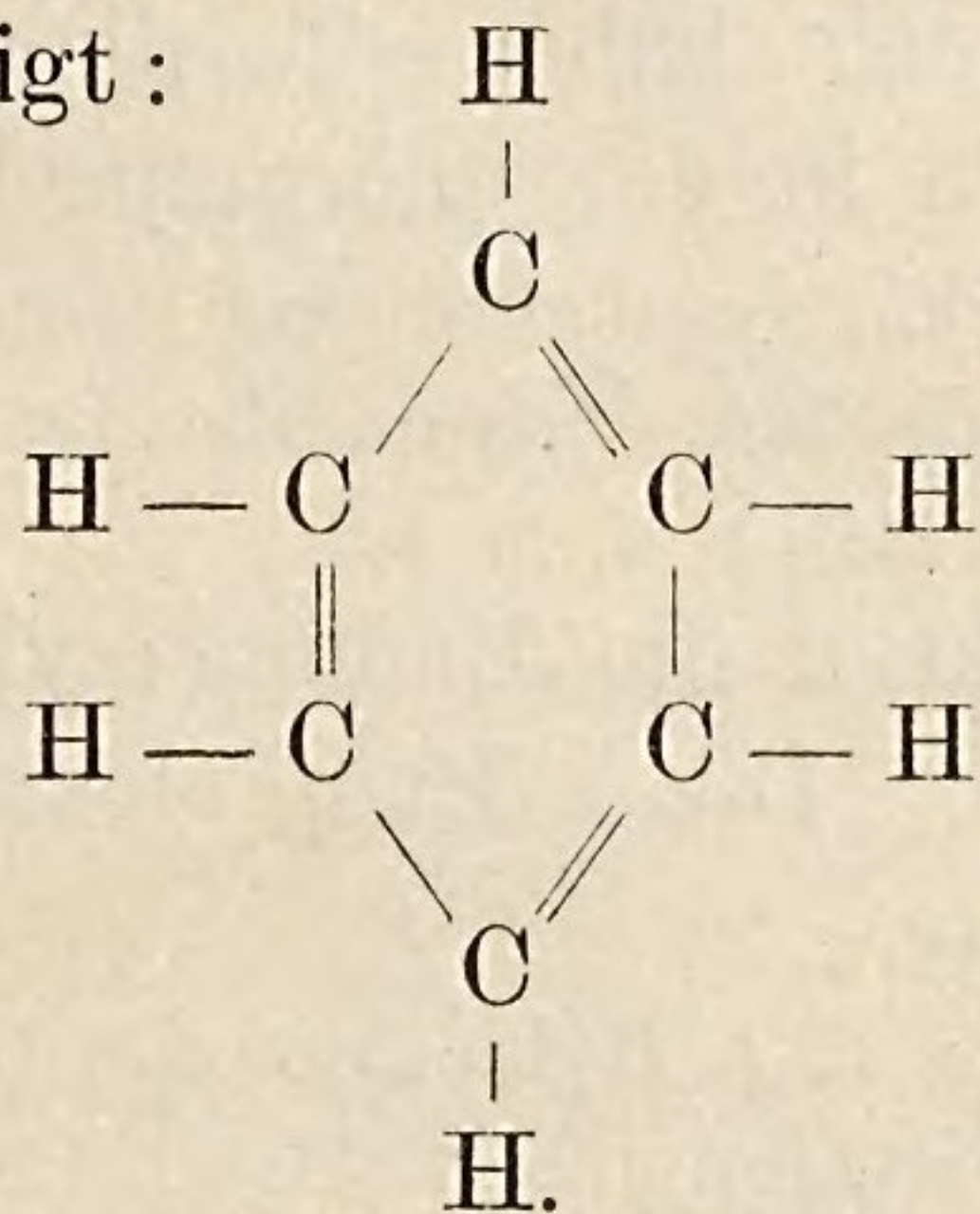
Der erstere Name stammt von den in diese Klasse zählenden Fetten. Von diesen Fetten leitet sich eine homologe Reihe von sogenannten Fettsäuren ab, wie z. B. die Buttersäure. Nach dem Anfangsglied, Ameisensäure, heisst diese Reihe von Fettsäuren auch die Ameisensäurereihe, welche schon bei den homologen Reihen auf Seite 8 angeführt wurde. Da die Glieder der Fettkörper als Derivate des einfachsten Kohlenwasserstoffs der Fettkörperreihe, des Methans C H_4 , betrachtet werden können, so heissen dieselben auch Methanderivate. Die gesättigten oder Grenz-Verbindungen dieser Reihe enthalten beliebig viele Kohlenstoffatome zu fortlaufenden Ketten verbunden durch einfache Bindung (s. die Beispiele auf Seite 8); wie auf Seite 7 erwähnt, sind n Kohlenstoffatome $2n + 2$ wertig. So sind die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe C H_4 , $\text{C}_2 \text{H}_6$, $\text{C}_3 \text{H}_8$ u. s. w. gesättigte oder Grenz-Kohlenwasserstoffe.

Bei zweifacher Bindung der Kohlenstoffatome entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe; so ist C H_2 noch



zweiwertig und kann z. B. noch 2Cl aufnehmen und bilden $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2$ u. s. w.

Die aromatischen Substanzen wurden ursprünglich aus aromatisch riechenden Harzen gewonnen und führen daher ihren Namen. Sie haben einen relativ grösseren Kohlenstoffgehalt als die Fettkörper; sie zeigen eine ziemliche Beständigkeit gegen Agentien. Viele aromatische Substanzen besitzen eine grössere Reaktionsfähigkeit als die analogen Verbindungen der Methanreihe. So können in den aromatischen Kohlenwasserstoffen die H-Atome leicht durch andere Atome oder durch Atomgruppen, z. B. NO_2 , ersetzt werden, während die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, die auch den Namen Paraffine (*parum affinis*, wenig anverwandt) führen, gegen Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. ziemlich indifferent sind. Da der einfachste Kohlenwasserstoff der aromatischen Substanzen das Benzol C_6H_6 ist, so heissen dieselben auch Benzolderivate. Während die Fettkörper beliebig viele Kohlenstoffatome zu fortlaufenden oder auch zu verzweigten Ketten verbunden enthalten, so wird in den aromatischen Substanzen eine ringförmige, geschlossene Kette von 6 C-Atomen angenommen. Diese 6 C-Atome sind abwechselnd ein- und zweifach gebunden, wie folgendes Schema für Benzol, C_6H_6 , zeigt:



Dieses Schema repräsentiert den sog. Benzolring.

Ausser den Fettkörpern und aromatischen Substanzen gibt es noch fettaromatische Substanzen; z. B. das Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$. Dieselben enthalten sowohl den Benzolkern als auch die Kohlenstoffketten der Fettkörper (Seitenketten). Ersetzt man im obigen Benzolschema ein H-Atom durch CH_3 , so erhält man das Schema für Toluol. Die fettaromatischen Stoffe können auch als Homologe der aromatischen Substanzen betrachtet werden, z. B. Benzol C_6H_6 und:

Toluol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$ oder C_7H_8 ,

Xylol $\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_3)_2$ oder C_8H_{10}

u. s. w. mit der Differenz CH_2 .

Es wird sich also eine Einteilung der organischen Verbindungen in die erwähnten zwei Hauptgruppen empfehlen. Bei den Fettkörpern wird man mit den Derivaten einwertiger Radikale beginnen und die der mehrwertigen folgen lassen.

Bei den aromatischen Verbindungen bilden die Benzolderivate den Anfang; die, welche mehr als C_6 im Molekül enthalten, werden nach der C-anzahl geordnet.

Von vielen Verbindungen ist aber nichts anderes bekannt, als ihre empirische Zusammensetzung, so dass nicht einmal das Molekulargewicht derselben mit genügender Sicherheit sich bestimmen lässt. Da die Struktur derselben noch nicht näher erforscht ist, so ist eine Einteilung derselben in wissenschaftlicher Weise nicht möglich und deshalb willkürlich.

Von vielen im Pflanzenreich ungemein verbreitet vorkommenden Stoffen ist nur die empirische Formel bekannt, von der Struktur derselben aber nur äusserst wenig noch erforscht.

Charakteristik und Benennung der wichtigsten organischen Verbindungsklassen.

So weit als möglich haben dieselben Prinzipien der Bezeichnung Geltung, wie in der unorganischen Chemie.

So entsprechen z. B. den Bezeichnungen Chlorkalium, KCl , Schwefelkalium, K_2S der unorganischen Chemie die Benennungen: Chlormethyl, CH_3Cl , Schwefeläthyl $(C_2H_5)_2S$ u. s. w.

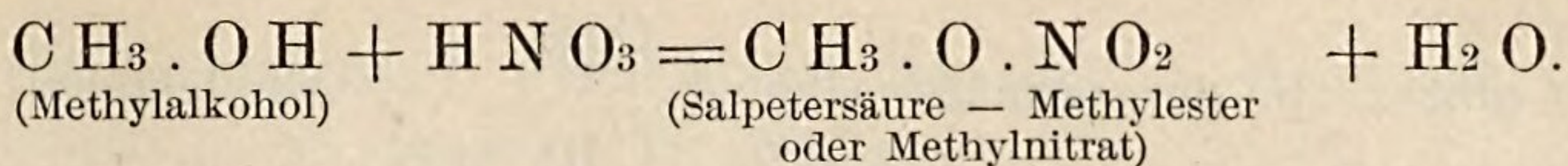
Die **Radikale** führen die Endung: yl (von ὕλη, Stoff), wie Methyl, Äthyl u. s. w. Diese Radikale spielen ganz die Rolle gleichwertiger Elemente.

So leiten sich von NH_3 ab z. B. Methylamin $NH_2 \cdot CH_3$; Dimethylamin $NH \cdot (CH_3)_2$ und Trimethylamin $N(CH_3)_3$, in welchen das einwertige Radikal Methyl (CH_3) vorkommt.

Alkohole. Die Alkohole sind Verbindungen von Alkoholradikalen mit Hydroxyl, OH , z. B. Methylalkohol, $CH_3 \cdot OH$; Äthylalkohol, $C_2H_5 \cdot OH$ u. s. w. Die einwertigen Alkohole leiten sich ab von den einwertigen Radikalen Methyl CH_3 , Äthyl C_2H_5 u. s. w. Diese einwertigen Alkoholradikale C_nH_{2n+1} nennt man **Alkyle**, während die zweiwertigen **Alkylene** heissen.

Der H im Hydroxyl der Alkohole kann leicht ersetzt werden: a) durch Säureradikale, b) durch Alkyle, c) durch Metalle.

Im Falle a) entstehen zusammengesetzte Äther, oder Ester genannt, welche den Mineralsalzen entsprechen, z. B.



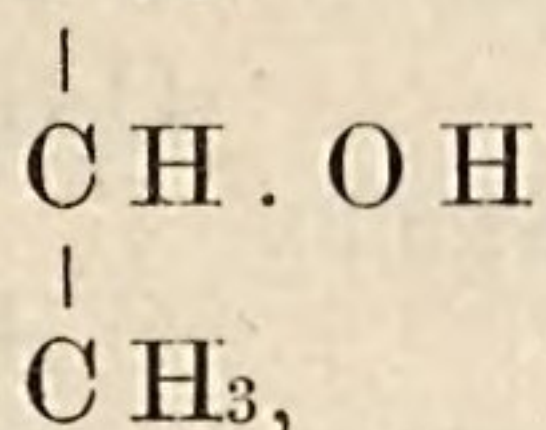
Im Falle b) entstehen gemischte Äther, z. B. Methyl — äthyl — äther: $\text{C H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$.

Im Falle c) entstehen Alkoholate, z. B. $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O K}$, Kaliumalkoholat.

Der einfachste Alkohol ist der Methylalkohol $\text{C H}_3 \cdot \text{O H}$; denselben nennt man Carbinol. Ersetzt man im Carbinol ein Wasserstoffatom von C H_3 durch die einwertigen Alkoholradikale (Alkyle), so entstehen die primären Alkohole, z. B. bei Ersatz von ein H in C H_3 durch das Radikal C H_2 entsteht: $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \cdot \text{O H} \\ | \\ \text{C H}_3, \end{array}$

der Äthylalkohol oder Methylcarbinol, $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O H}$; oder bei Ersatz durch das Radikal $\text{C}_2 \text{H}_5$ entsteht: $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \cdot \text{O H} \\ | \\ \text{C}_2 \text{H}_5, \end{array}$ der Propylalkohol oder Äthylcarbinol, $\text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{O H}$.

Ersetzt man im Carbinol zwei Wasserstoffatome durch einwertige Alkoholradikale, so entstehen die sekundären Alkohole, z. B. C H_3



Dimethylcarbinol = Iso- oder sekundärer Propylalkohol.

Ersetzt man drei Wasserstoffatome im Carbinol durch einwertige Alkoholradikale, so entstehen die tertiären Alkohole, z. B. $(\text{C H}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O H}$, Trimethylcarbinol oder tertiärer Butylalkohol. Durch Oxydation liefern die primären normalen Alkohole sowohl Aldehyde als auch Säuren (s. Seite 17 und 22). Da das mit der O H -gruppe verbundene C-atom derselben noch mit 2 H-atomen verbunden ist, so kann durch Oxydation sowohl ein Aldehyd (C O H enthaltend) als auch eine Säure ($\text{C O} \cdot \text{O H}$ enthaltend) gebildet werden. Bei den sekundären Alkoholen ist das mit O H verbundene C-atom nur noch mit 1 H-atom verbunden, so dass durch Oxydation nicht die entsprechenden Aldehyde und Säuren gebildet werden können, sondern nur Ketone (s. Seite 17, die Gruppe C O enthaltend). Die tertiären Alkohole bilden durch Oxydation weder die entsprechenden Aldehyde, noch Säuren, noch Ketone, sondern liefern Zersetzungsprodukte von niederer C-anzahl.

So gibt z. B. der primäre Alkohol $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C H}_2 \cdot \text{O H} \end{array}$, Äthylalkohol, durch

Oxydation Aldehyd $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C O H} \end{array}$ und Essigsäure $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C O . O H} \end{array}$; die drei Verbindungen

Äthylalkohol, Aldehyd und Essigsäure enthalten alle die gleiche C-anzahl.

Der sekundäre Propylalkohol oder Dimethylcarbinol

$\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C H. O H} \\ | \\ \text{C H}_3 \end{array}$ gibt durch Oxydation nur Keton (Aceton) $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{array} > \text{C O},$
 mit gleicher C-anzahl.

Der tertiäre Butylalkohol oder Trimethylcarbinol $(\text{C H}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O H}$ gibt bei der Oxydation nur Zersetzungsprodukte wie C O_2 , Essigsäure, Aceton u. s. w. von niederer C-anzahl.

Die einwertigen Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe ab (siehe homologe Reihen, S. 8):

Methan C H_4 und Methylalkohol $\text{C H}_4 \text{ O}$ oder $\text{C H}_3 . \text{O H}$

Aethan $\text{C}_2 \text{H}_6$ und Aethylalkohol $\text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}$ oder $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{H}$
u. s. w. u. s. w.

Wie auf Seite 9 erwähnt wurde, können die drei ersten Glieder der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe keine Isomerien zeigen und von den Alkoholen die zwei ersten Glieder. Vom Me-

thylalkohol $\text{C H}_3 \cdot \text{O H}$ und Aethylalkohol $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C H}_2 \cdot \text{O H} \end{array}$ sind also

keine Isomerien möglich. Beim dritten Alkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, können zwei Isomerien auftreten:

$$\text{C H}_3 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H} \quad \text{und} \quad \text{C H}_3 \cdot \text{C H}(\text{O H}) \cdot \text{C H}_3.$$

(Propylalkohol) (Isopropylalkohol)

Beim vierten, dem Butylalkohol $C_4H_{10}O$, sind vier Isomeren möglich, u. s. w.

Wie die einwertigen Alkohole sich ableiten von den Grenzkohlenwasserstoffen durch Ersatz eines H-atoms durch O H (wie z. B. C H_4 und $\text{C H}_3 \cdot \text{O H}$, ferner $\text{C}_2 \text{ H}_6$ und $\text{C}_2 \text{ H}_5 \cdot \text{O H}$), so leiten sich die zweiwertigen Alkohole ab von den Grenzkohlenwasserstoffen durch Ersatz von zwei H-Atomen durch zwei O H; z. B. vom Grenzkohlenwasserstoff $\text{C}_2 \text{ H}_6$ leitet sich ab:

$\text{C}_2 \text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{O} & \text{H} \\ \diagdown & \diagup \\ & \text{O} & \text{H} \end{smallmatrix}$ oder $\text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}_2$, Aethylenglycol. Die zweiwertigen Alkohole heissen Glycole.

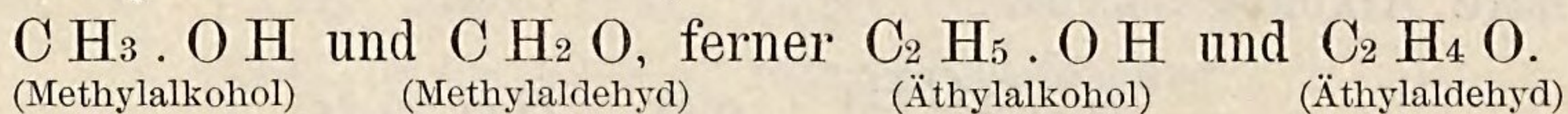
Durch Ersatz von drei H-Atomen der Grenzkohlenwasserstoffe durch drei O H entstehen die dreiwertigen Alkohole; so leitet sich von $C_3 H_8$, dem Propan, ab: $C_3 H_5 (O H)_3$, Glycerin.

Ein vierwertiger Alkohol ist der dem $C_4 H_{10}$, dem Butan, entsprechende Erythrit $C_4 H_6 (OH)_4$.

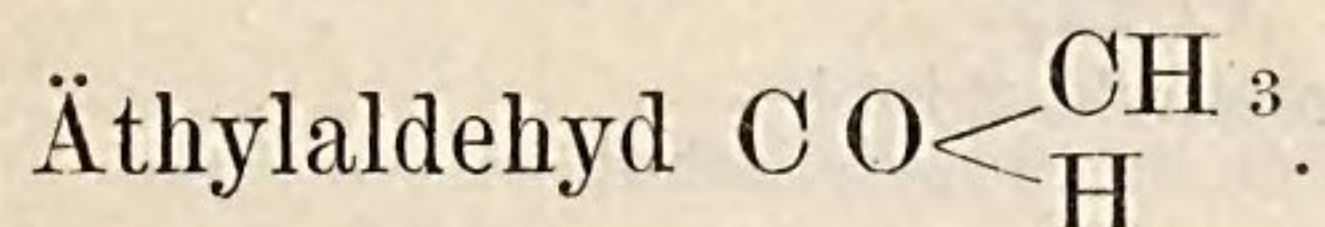
Ein fünfwertiger, aber ungesättigter Alkohol ist der Quercit $C_6 H_7 (O H)_5$ und ein sechswertiger, dem Hexan $C_6 H_{14}$ entsprechend, der Mannit $C_6 H_8 (OH)_6$.

Die übliche Bezeichnung ein- zwei- drei- sechs-wertiger Alkohol ist nicht ganz richtig, indem diese Alkohole gesättigte Verbindungen sind von ungesättigten ein- zwei- sechs-wertigen Radikalen.

Aldehyde. Dieselben enthalten zwei H-atome weniger als die entsprechenden Alkohole, z. B.



Die Aldehyde sind Verbindungen der Gruppe Carbonyl, $C O$, mit einem Alkoholradikal (Alkyl) und einem H-atom, z. B.



Die Aldehyde sind flüchtiger als die Alkohole; sie sind neutrale Körper, leicht oxydierbar zu Säuren. Mit sauren schwefligsauren Alkalien liefern sie krystallisierende Verbindungen und ebenso mit $H_3 N$. Der Name Aldehyd ist gebildet aus alkohol dehydrogenatus, d. i. Alkohol, dem Wasserstoff entzogen wurde.

Carbonsäuren. Dieselben enthalten die Carboxyl-Gruppe $C O . O H$. Die einfachste Carbonsäure ist die Ameisensäure $H . C O . O H$; durch Ersatz von H in der Ameisensäure durch einwertige Alkoholradikale entstehen die übrigen Monocarbonsäuren wie $C H_3 . C O . O H$, die Essigsäure; $C_2 H_5 . C O . O H$, die Propionsäure u. s. w. Die Monocarbonsäuren sind einbasische Säuren.

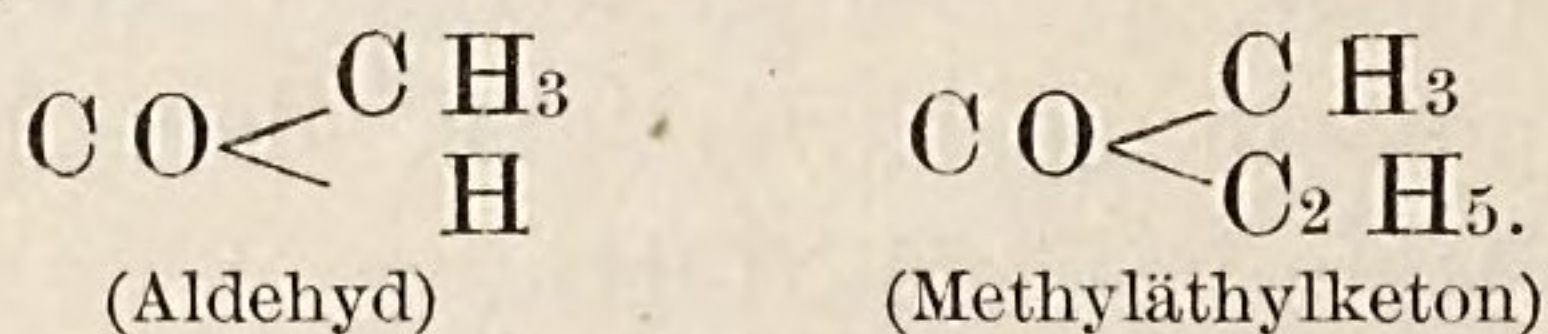
Die Dicarbonsäuren enthalten zweiwertige Radikale mit zwei Carboxyl-Gruppen vereint, z. B. $C H_2 (C O . O H)_2$, die Malonsäure, und $C_2 H_2 (C O . O H)_2$, die Fumarsäure u. s. w. Die Dicarbonsäuren sind zweibasische Säuren.

Die Tricarbonsäuren enthalten dreimal die Carboxyl-Gruppe mit dreiwertigen Radikalen, z. B. $C_3 H_5 (C O . O H)_3$, die Tricarballysäure. Dieselben sind dreibasische Säuren.

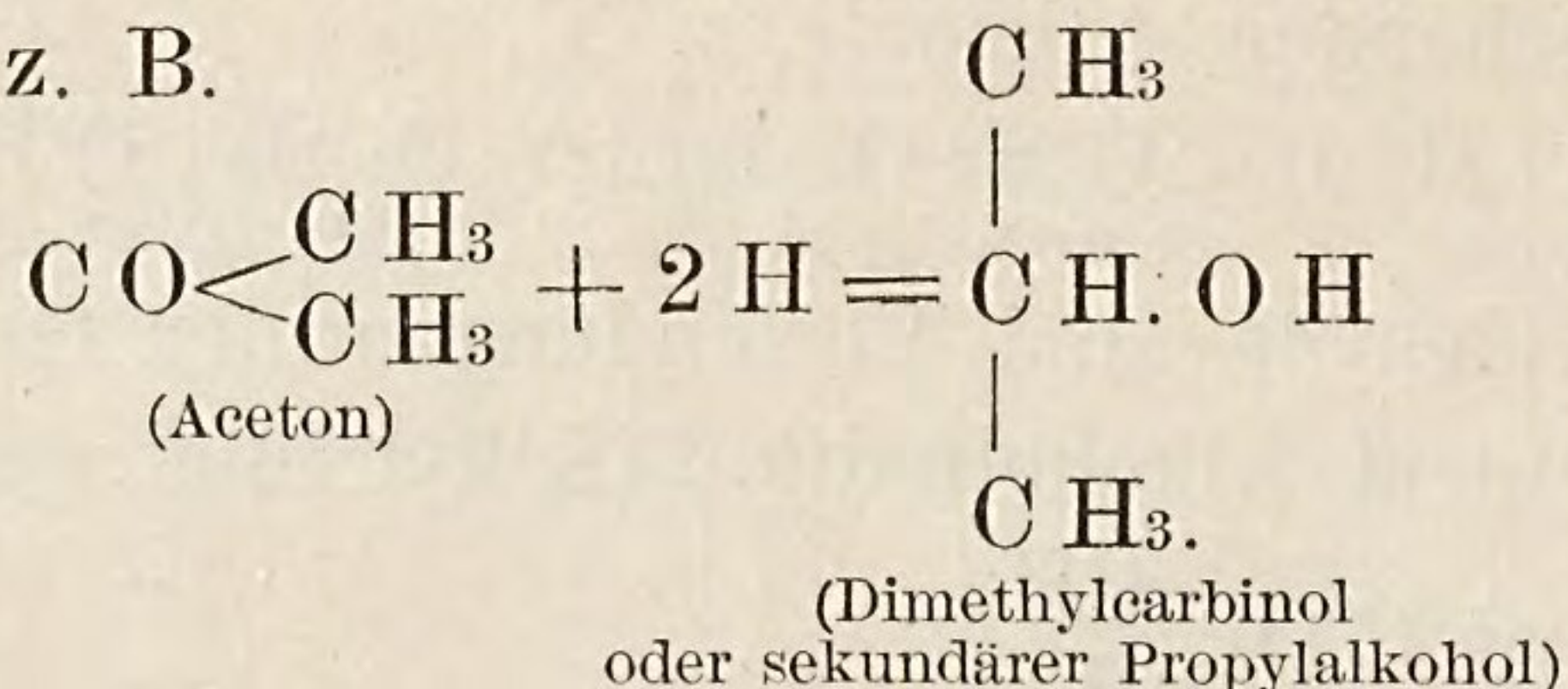
Tetra- und Hexacarbonsäuren finden sich in der aromatischen Reihe, z. B. Benzoltetracarbonsäure $C_6 H_2 (C O . O H)_4$ und Benzolhexacarbonsäure $C (C O . O H)_6$.

Ketone. Dieselben sind Verbindungen von Carbonyl, $C O$, mit zwei Alkoholradikalen (Alkyle), z. B. $C O < \begin{array}{c} C H_3 \\ C H_3 \end{array}$, Aceton

oder Dimethylketon. Sie unterscheiden sich von den Aldehyden dadurch, dass sie das H-Atom der Aldehyde durch ein Alkyl ersetzt enthalten:



Die Ketone sind gewöhnlich flüchtige und flüssige Verbindungen, unlöslich in Wasser; mit den sauren schwefligsauren Alkalien bilden sie, wie die Aldehyde, krystallinische Verbindungen. Durch H im status nascens geben die Ketone sekundäre Alkohole: z. B.



Äther. Die Äther sind Oxyde der Alkoholradikale; die der einwertigen Alkohole enthalten zwei Alkyle durch ein O-Atom verbunden, z. B. $\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \text{C}_2 \text{ H}_5 \end{array} > \text{O}$, Äthyläther.

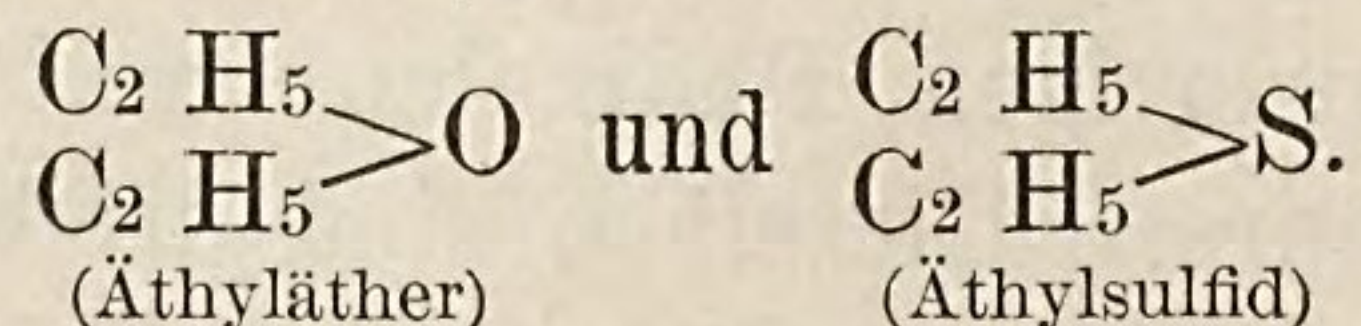
Solche nennt man einfache Äther. Die gemischten Äther und die zusammengesetzten Äther oder Ester sind schon bei den Alkoholen (Seite 14) erwähnt worden.

Die Äther sind flüchtiger als die entsprechenden Alkohole, in Wasser nicht löslich und sehr indifferent.

Thioalkohole oder Mercaptane. Dieselben entsprechen den Alkoholen; sie leiten sich davon ab durch Ersatz von O in O H durch S, z. B. $\text{C}_2 \text{ H}_5 \cdot \text{O H}$ und $\text{C}_2 \text{ H}_5 \cdot \text{S H}$.
(Äthylalkohol) (Äthylmercaptan)

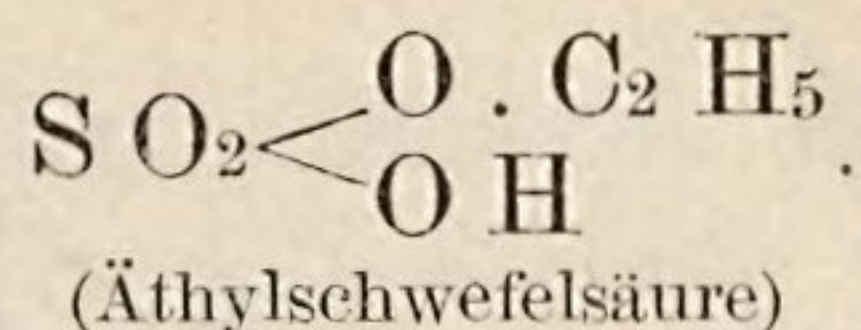
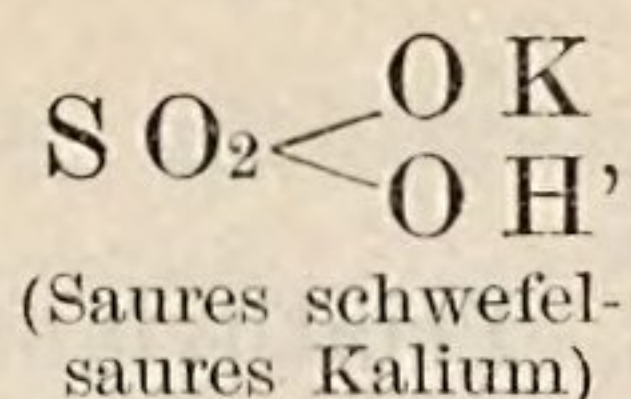
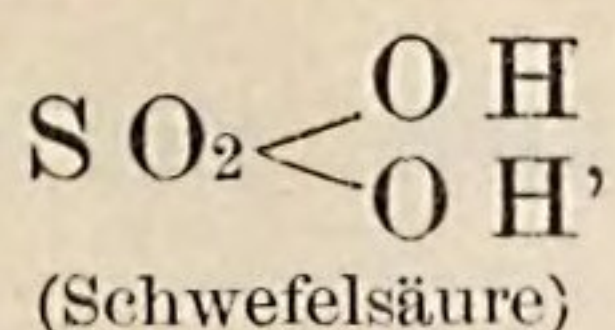
Dieselben besitzen einen widerlichen Geruch und verbinden sich besonders leicht mit Quecksilberoxyd z. B. zu $(\text{C}_2 \text{ H}_5)_2 \text{ S}_2 \text{ Hg}$; weshalb sie den Namen Mercaptan, Mercurium captans, führen.

Thioäther oder Alkylsulfide. Dieselben enthalten den O der Äther durch S ersetzt, z. B.



Äthersäuren. Während die einbasischen Säuren nur neutrale zusammengesetzte Äther, wie z. B. $\text{C H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{N O}_2$, liefern,
(Methylnitrat)

so geben die mehrbasischen Säuren bei teilweisem Ersatz von H durch Säureradikale die den sauren Salzen der unorganischen Verbindungen entsprechenden Äthersäuren, z. B.



Die Äthersäuren sind in Wasser löslich, nicht flüchtig und fähig, Salze zu bilden.

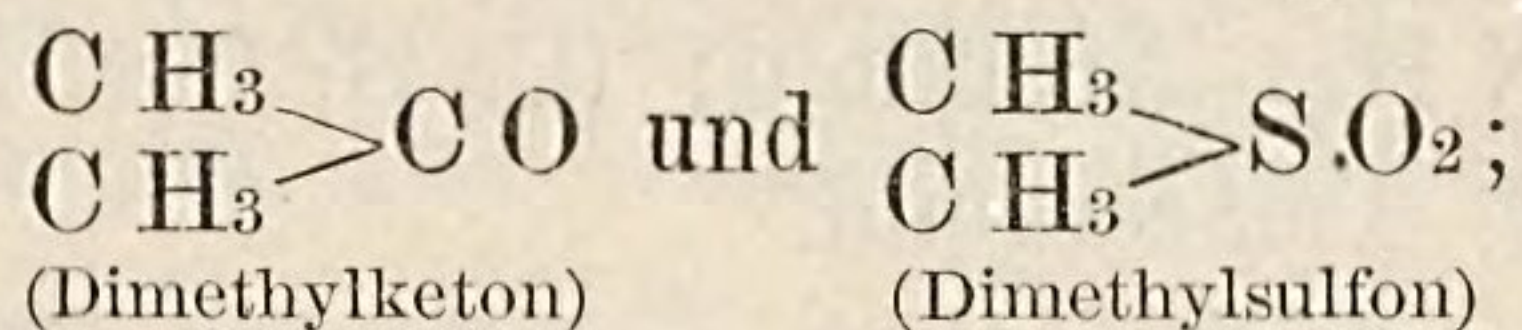
Sulfosäuren. Diese, auch Sulfonsäuren genannt, leiten sich ab von der schwefligen Säure $\text{H S O}_2 \cdot \text{O H}$ durch Ersatz des H-Atoms in H S O_2 durch Radikale, z. B. $\text{C H}_3 \cdot \text{S O}_2 \cdot \text{O H}$, Methylsulfosäure und $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{S O}_2 \cdot \text{O H}$, Äthylsulfosäure.

In der aromatischen Reihe leiten sich z. B. vom Benzol, $\text{C}_6 \text{H}_6$, ab: $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{S O}_2 \cdot \text{O H}$; Benzolmonosulfosäure,

$\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{S O}_2 \cdot \text{O H})_2$, Benzoldisulfosäure,

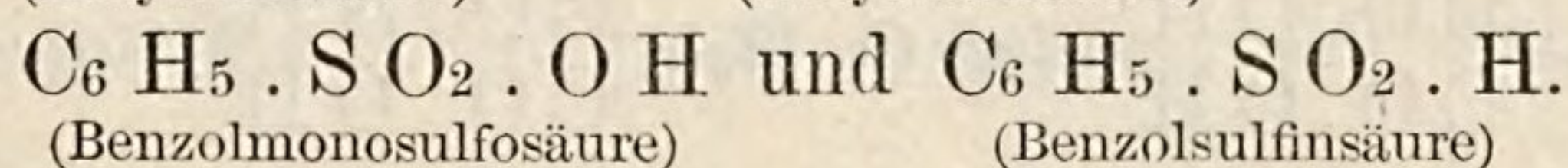
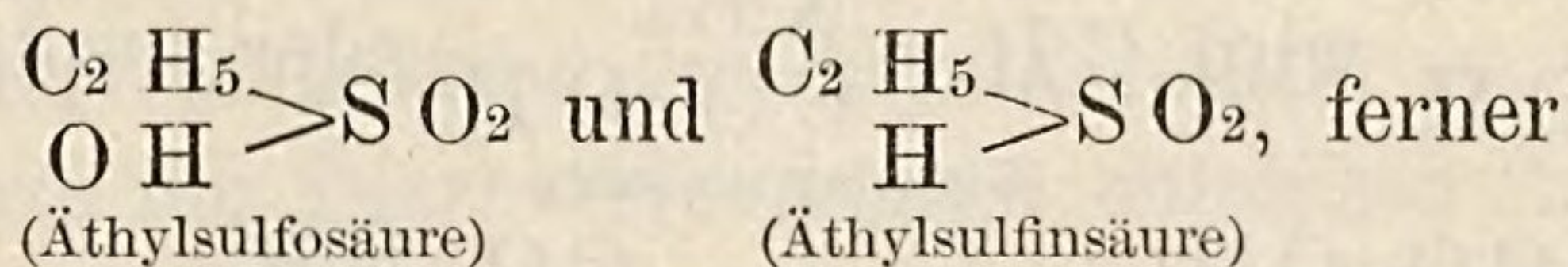
$\text{C}_6 \text{H}_3 (\text{S O}_2 \cdot \text{O H})_3$, Benzoltrisulfosäure.

Sulfone. Sie sind ähnlich zusammengesetzt wie die Ketone, z. B.



ebenso leitet sich vom Benzol, $\text{C}_6 \text{H}_6$, ab: $(\text{C}_6 \text{H}_5)_2 \text{S O}_2$.

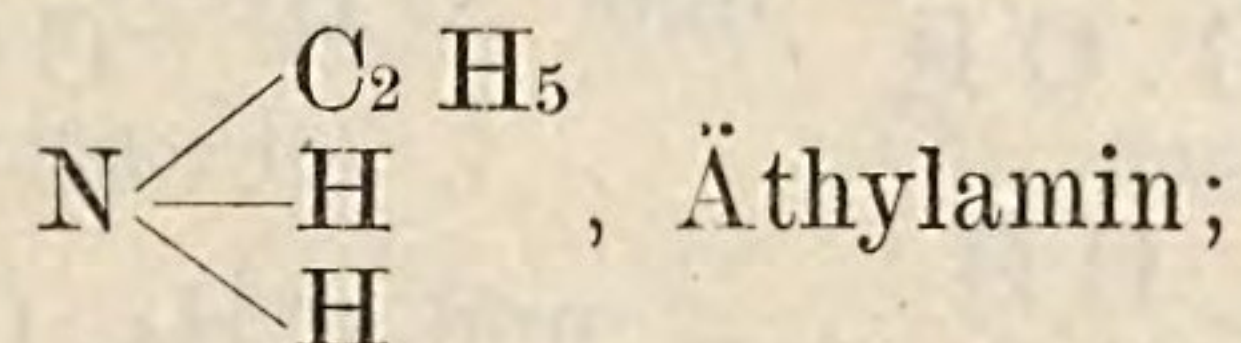
Sulfinsäuren. Sie stehen in naher Beziehung zu den Sulfosäuren, z. B.



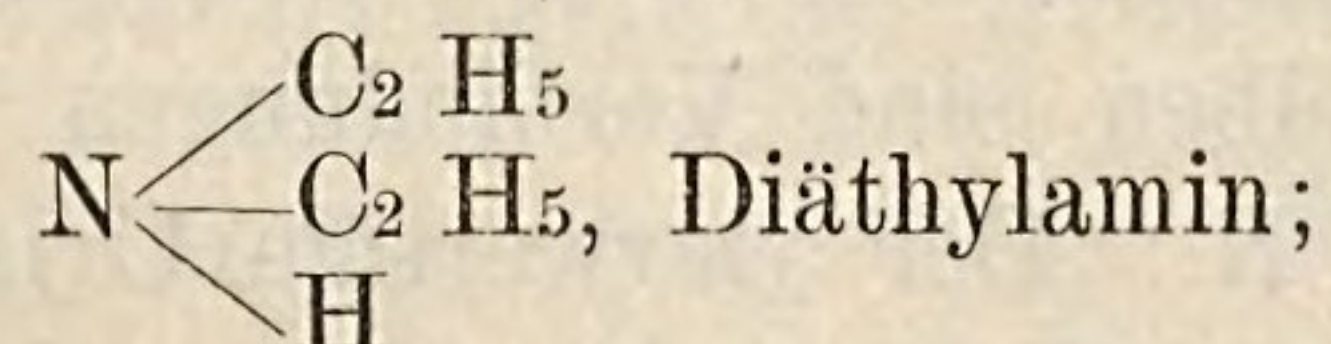
Sulfine. Die Thioäther oder Alkylsulfide bilden mit den Halogenen die Sulfinverbindungen, z. B. $(\text{C}_2 \text{H}_5)_3 \text{S J}$, Triäthylsulfinjodid. Die Hydroxyde der Sulfine sind starke Basen, z. B. $(\text{C}_2 \text{H}_5)_3 \text{S} \cdot \text{O H}$, Triäthylsulfinhydroxyd.

Amine. Vom Ammoniak, N H_3 , derivieren wichtige Verbindungen von basischen Eigenschaften.

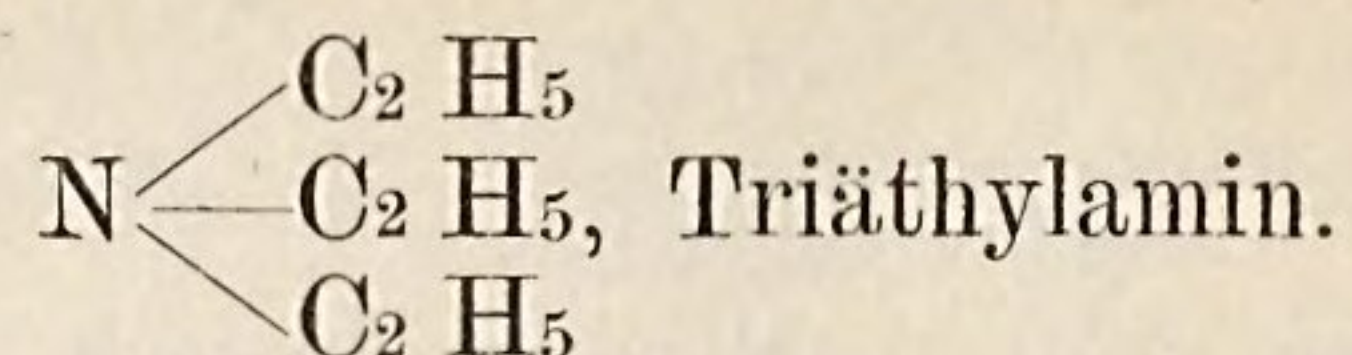
Die Monamine leiten sich von einem Molekül N H_3 ab durch Ersatz von H-Atomen durch die einwertigen Alkyle. Sind: 1 H ersetzt, so entstehen Aminbasen oder primäre Amine, z. B.



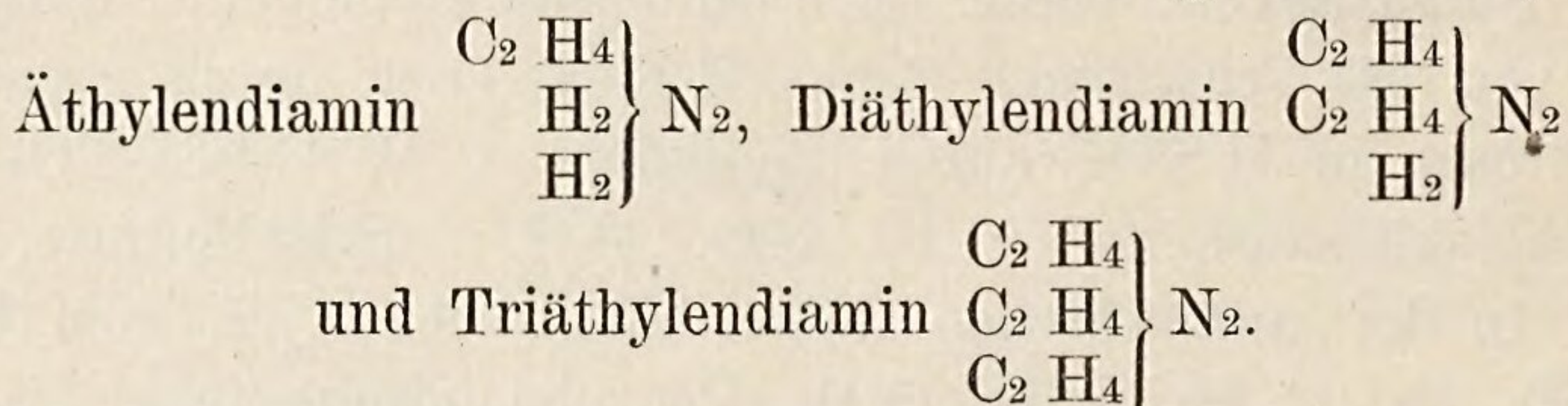
2 H ersetzt, so entstehen Imidbasen oder sekundäre Amine, z. B.



3 H ersetzt, so entstehen Nitrilbasen oder tertiäre Amine, z. B.



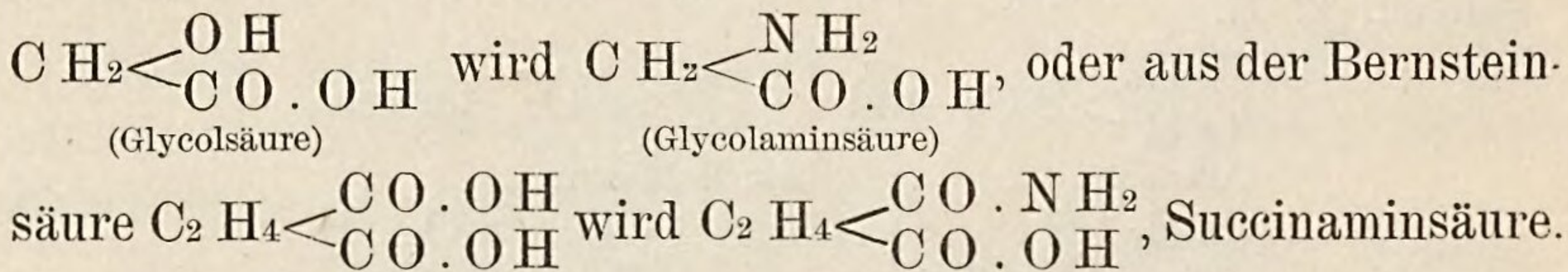
Die Diamine leiten sich von zwei Molekülen N H_3 ab durch Ersatz von H-Atomen durch zweiwertige Radikale, z. B.



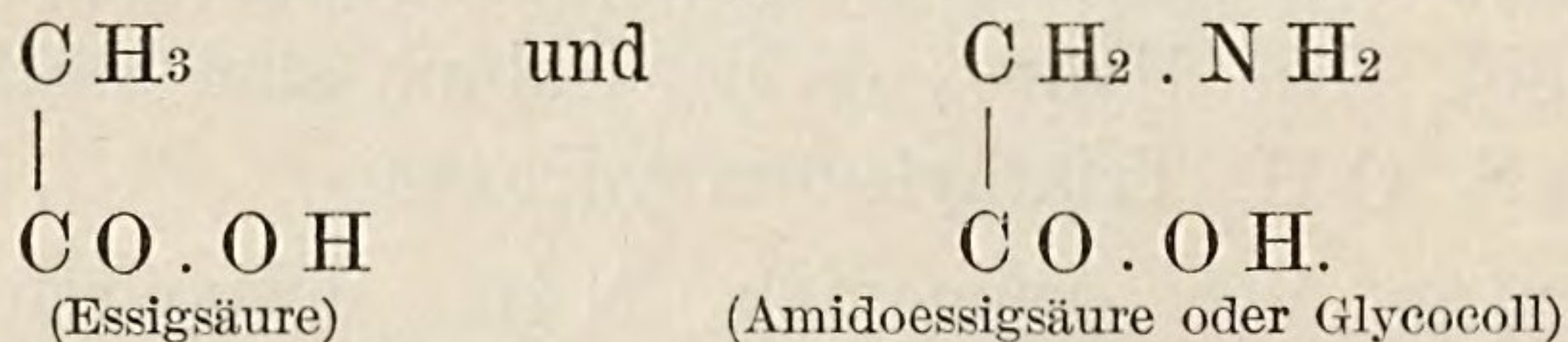
Die Triamine leiten sich von drei Molekülen N H_3 ab.

Die einwertigen Radikale der organischen Säuren können auch H-Atome in N H_3 ersetzen, wodurch Amide entstehen, z. B. $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \cdot \text{N H}_2$, Acetamid; $(\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_2 \cdot \text{N H}$, Diacetamid; und $(\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_3 \text{N}$, Triacetamid.

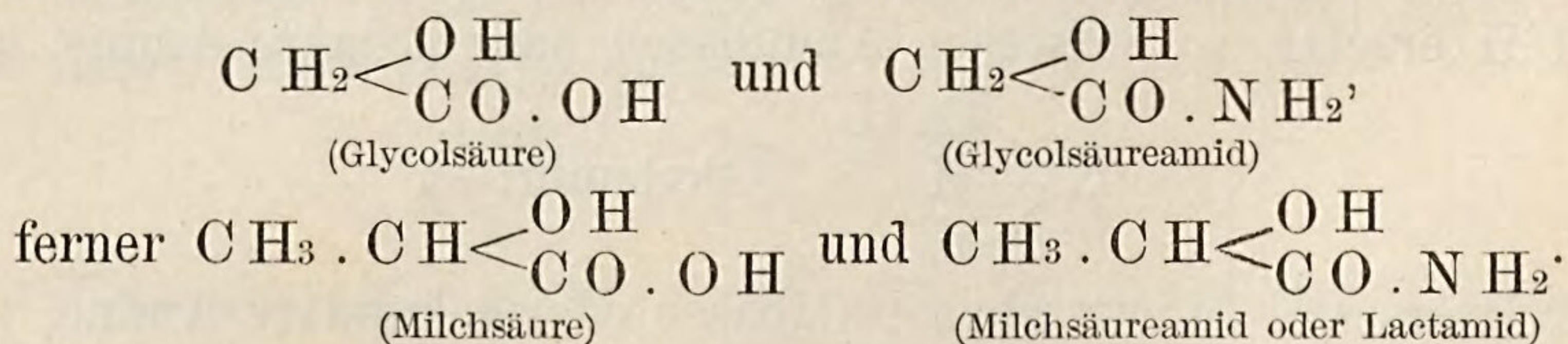
Wird in den zweiwertigen organischen Säuren das mit dem Alkoholradikal verbundene Hydroxyl, O H , durch Amid, N H_2 , ersetzt, so entstehen die Aminsäuren; z. B. aus der



Aminsäuren können auch als Amidosäuren, von einbasischen Säuren derivierend, angesehen werden, z. B.



Wird in den erwähnten zweiwertigen Säuren das O H der Carboxylgruppe, $\text{C O} \cdot \text{O H}$, durch Amid, N H_2 , ersetzt, so entstehen die mit den Aminsäuren isomeren Säureamide, z. B.



Nitrile. Dieselben sind Verbindungen von Radikalen mit der Cyangruppe, C N . Der vierwertige C ist darin verbunden mit dem dreiwertigen N und dem einwertigen Radikal, z. B. $\text{C H}_3 \cdot \text{C N}$ und $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C N}$.
(Acetonitril) (Benzonitril)

Sie sind indifferent, flüchtige, ätherisch riechende Flüssigkeiten.

Diazoverbindungen. Dieselben enthalten die aus zwei mit einander verbundenen Stickstoffatomen bestehende zweiwertige Gruppe $—N=N—$, welche einerseits mit einem C des Benzolrestes (C_6H_5) verbunden ist und anderseits entweder a) mit einem Säurerest, wodurch Salze der Diazoverbindungen entstehen, oder b) mit dem Rest einer Base, wodurch Diazoamidoverbindungen sich bilden. Beispiele für a) sind:

$C_6H_5 \cdot N=N \cdot NO_3$, salpetersaures Diazobenzol,

$C_6H_5 \cdot N=N \cdot SO_4H$, schwefelsaures Diazobenzol,

$C_6H_5 \cdot N=N \cdot Cl$, salzsaures Diazobenzol; für b):

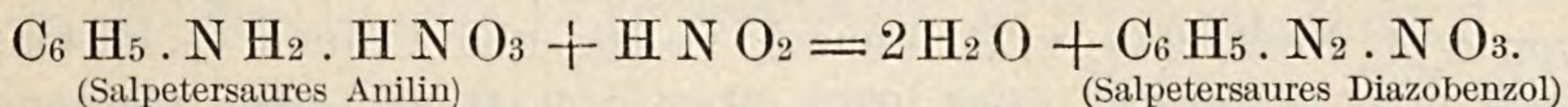
$C_6H_5 \cdot N=N \cdot NH \cdot C_6H_5$, Diazoamidobenzol,

$C_6H_5 \cdot N=N \cdot OK$, Diazobenzolkalium.

Diazoverbindungen aus der Reihe der Fettkörper sind keine bekannt.

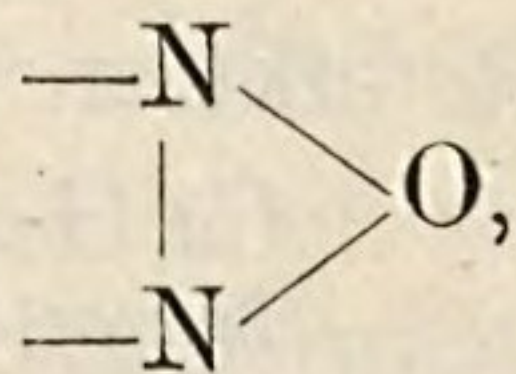
Die Diazoverbindungen zeigen grosse Reaktionsfähigkeit; sie sind leicht zersetzlich. Ihre Salze sind sehr explosiv, krystallinisch und in Wasser löslich. Die Diazoamidoverbindungen sind gelb oder rot gefärbt und krystallinisch.

Die Salze der Diazoverbindungen entstehen durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Lösungen der Salze primärer Amine, z. B.



Azoverbindungen. Dieselben enthalten, wie die Diazoverbindungen die zweiwertige Gruppe $—N=N—$. Dieselbe ist jedoch mit zwei Kohlenstoffatomen zweier aromatischer Reste verbunden, z. B. $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$.
(Azobenzol)

Die Azoxyverbindungen enthalten die Gruppe

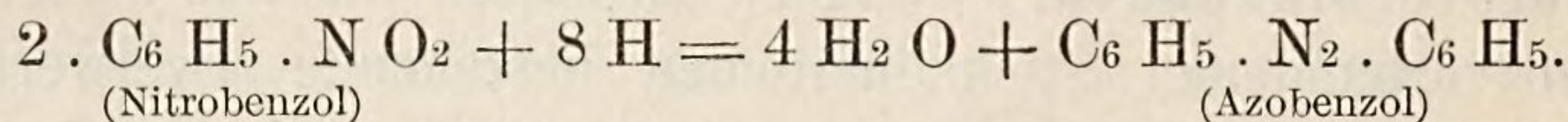


z. B. Azoxybenzol, $C_6H_5 \cdot N$
 $\begin{array}{c} | \\ C_6H_5 \cdot N \end{array} \rangle O;$

die Hydrazoverbindungen die Gruppe $\begin{array}{c} —NH \\ | \\ —NH \end{array},$

z. B. Hydrazobenzol, $C_6H_5 \cdot NH$
 $\begin{array}{c} | \\ C_6H_5 \cdot NH \end{array}.$

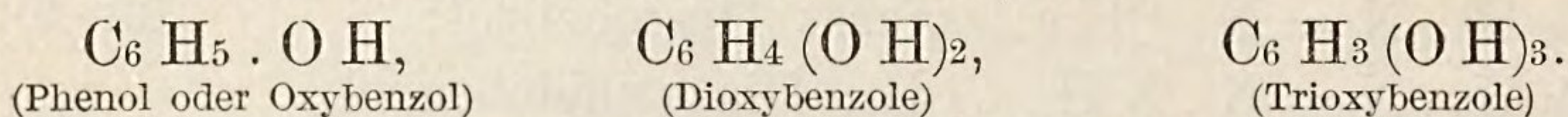
Die Azokörper entstehen durch Reduktion von Nitrokörpern; so gibt Nitrobenzol mit H im status nascens Azobenzol, z. B.



Im grossen werden die Azokörper aus den Diazoverbindungen gewonnen. Die Azofarbstoffe sind Amido- und Oxy-Azoverbindungen, deren Sulfosäuren (resp. Salze) heissen Tropäoline, welche goldgelb oder orange färben.

Phenole. Wird im Kern der aromatischen Verbindungen H durch O H ersetzt, so leiten sich die Phenole ab.

So leiten sich vom Benzol, C_6H_6 , ab:

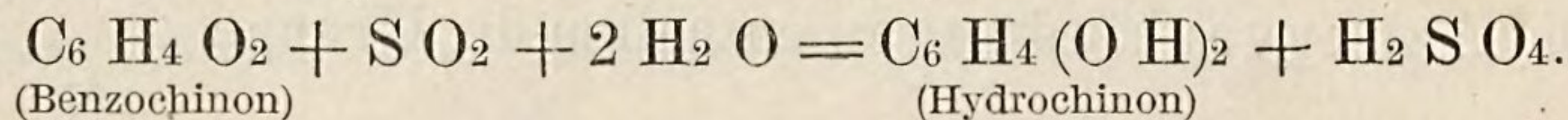


Viele Phenole entstehen bei der trockenen Destillation organischer Stoffe; sie finden sich deshalb auch im Steinkohlenteer.

Die Phenole haben einen säureähnlichen Charakter; der H im Hydroxyl derselben wird durch Metalle ersetzt, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O K}$, Phenolkalium. Aus diesen Salzen macht selbst Kohlensäure die Phenole wieder frei. Die Phenole geben durch Oxydation weder Säuren noch Ketone, ähnlich den tertiären Alkoholen; dagegen sind Äther und Säureester derselben bekannt.

Chinone. Dieselben kommen nur bei den aromatischen Körpern vor und leiten sich von den Benzolen ab durch Ersatz von 2 H durch 2 O, z. B. Benzol, C_6H_6 , und Chinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$; oder Toluol, C_7H_8 , und Toluchinon, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Die Chinone enthalten zwei unter sich verbundene O-Atome. Sie entstehen namentlich durch Oxydation der Benzole durch Chromsäure; so gibt Anthracen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ dadurch Anthrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$.

Die Chinone sind starke Oxydationsmittel und gehen durch Reduktion in Hydrochinone über, z. B.



Fettsäuren. Dieselben wurden ursprünglich aus den Fetten gewonnen; sie sind als Verbindungen der einwertigen Alkoholradikale (Alkyle) mit Carboxyl, $\text{C O} \cdot \text{O H}$, zu betrachten. Das Anfangsglied bildet die Ameisensäure, $\text{H} \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, dann folgt die Essigsäure, $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$ u. s. w. Die Fettsäuren entsprechen der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (siehe homologe Reihen, Seite 8). Die Anfangsglieder dieser Reihe sind flüssige, die höheren feste Körper.

Aromatische Säuren. Am längsten bekannt ist die Benzoë-

säure; von dem aromatischen Geruch derselben hat die Reihe den Namen erhalten. Dieselben haben zum Unterschiede von den Fettsäuren einen viel grösseren C-Gehalt im Vergleich zur H-Menge.

Dieselben enthalten auch die Carboxylgruppe, $\text{CO} \cdot \text{OH}$, und zwar ein- oder mehrmals. Erstere sind dann einbasische Säuren oder Monocarbonsäuren; die übrigen zweibasische oder Dicarbonsäuren, dreibasische oder Tricarbonsäuren u. s. w. (Siehe Carbonsäuren, Seite 17). So ist z. B.

eine Monocarbonsäure: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, die Benzoësäure,

eine Dicarbonsäure: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{OH})_2$, die Phtalsäure,

eine Tricarbonsäure: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{OH})_3$, die Trimesinsäure.

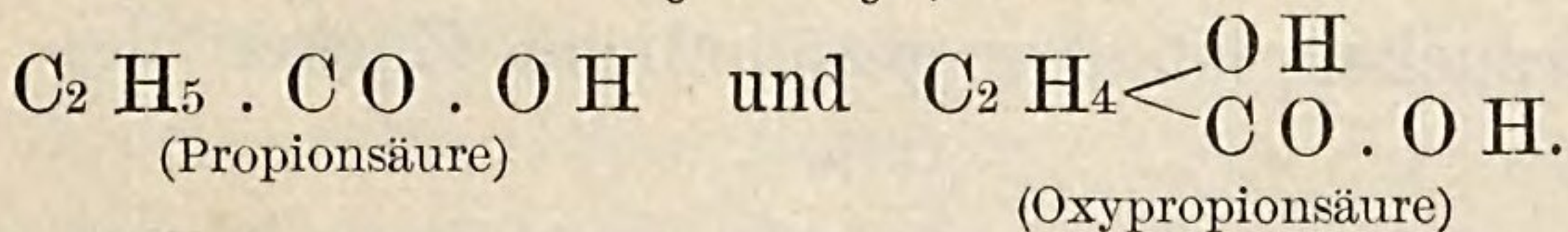
Die aromatischen Säuren sind feste, krystallinische Körper, die meistens sublimierbar sind; in Wasser sind sie schwer löslich. Durch Erhitzen mit Kalk entstehen Kohlenwasserstoffe, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6$.
(Benzoësäure) (Benzol)

Von den aromatischen Säuren leiten sich, wie von den Fettsäuren, die entsprechenden Derivate: Äther, Aldehyde, Ketone u. s. w. ab.

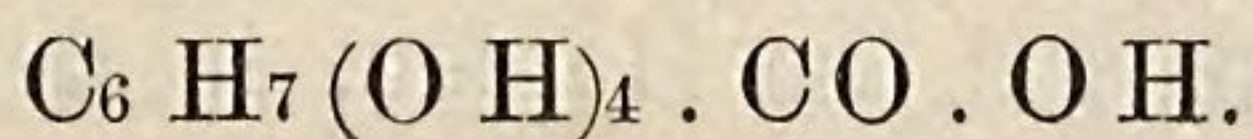
Oxysäuren. Die der Fettreihe, die Oxyfettsäuren, sind nach der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ oder nach der empirischen $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$ zusammengesetzt; z. B. die Milchsäure oder Oxypropionsäure $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Da dieselben nur einmal die Carboxylgruppe, $\text{CO} \cdot \text{OH}$, enthalten, so sind sie einbasische Säuren.

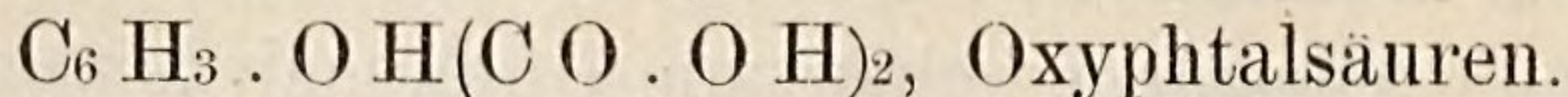
Sie leiten sich von den Fettsäuren ab durch Ersatz eines H-Atoms durch Hydroxyl, z. B.



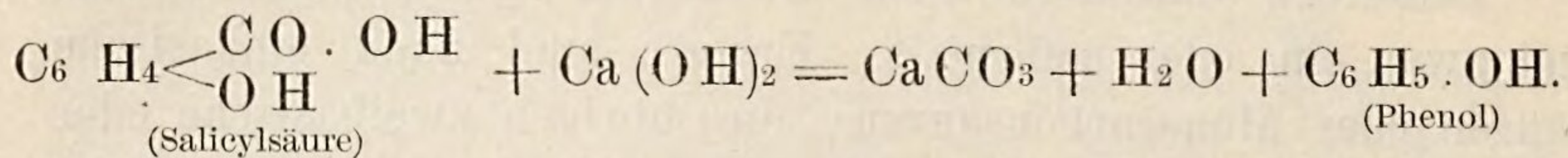
Die Oxysäuren der aromatischen Reihe sind ein- und mehrbasische Säuren, je nach der Zahl der Carboxylgruppen, die am Benzolrest gebunden sind. So ist die Salicylsäure eine einbasische Oxybenzoësäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$; ebenso ist eine einbasische Säure z. B. die Dioxybenzoësäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$; sowie die Trioxybenzoësäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, (die Gallussäure). Auch die Chinasäure kann als eine einbasische Tetraoxysäure betrachtet werden von der Formel



Zweibasisch sind die Oxydicarbonsäuren, z. B.



Die Oxysäuren geben, mit Kalk erhitzt, kohlensauren Kalk und Phenole, z. B.



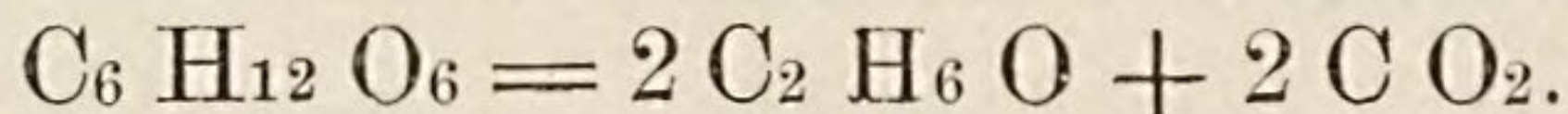
Kohlenhydrate. Hierunter versteht man Verbindungen, welche C_6 oder C_6n , sowie H und O im Verhältnis, wie zur H_2O -Bildung nötig ist, enthalten.

Diese Verbindungen finden sich hauptsächlich im Pflanzenreiche vor.

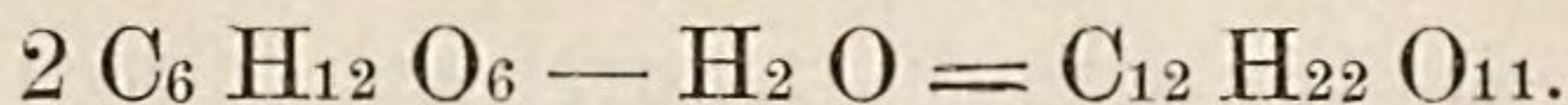
Man teilt dieselben ein in die 3 Gruppen:

- a) des Traubenzuckers $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,
- b) des Rohrzuckers $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$,
- c) der Cellulose $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_\text{n}$.

a) Die der ersten Gruppe, in welche noch der Fruchtzucker und mehrere andere Zuckerarten zählen, können als Derivate der sechswertigen Alkohole $\text{C}_6\text{H}_8(\text{O H})_6$ betrachtet werden; sie enthalten zwei H-Atome weniger als diese, und können somit als Aldehyde dieser Alkohole angesehen werden. Dieselben sind direkt gärungsfähig bei Hefezusatz, wodurch Alkohol und Kohlensäure entstehen, nach der Gleichung



b) Die Arten der zweiten Gruppe, wie der Rohr- und Milchwasserzucker, leiten sich ab von zwei Molekülen der ersten Gruppe durch Austritt von H_2O nach der Gleichung



Dieselben sind krystallisierbar und durch Hefe nicht direkt vergärbar. Der Rohrzucker ist der gewöhnliche Zucker des Handels.

c) Die Arten der dritten Gruppe, wie Dextrin, Gummi, Stärke, Cellulose, besitzen ein höheres Molekulargewicht, als der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ entspricht, da sie durch Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme meist in mehrere Kohlenhydrate sich spalten, z. B. die Stärke in Dextrin $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_\text{n}$ und Dextrose $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$. Direkt sind sie nicht gärungsfähig.

Alkaloide. Dieselben sind in den Pflanzen vorkommende N-haltige Abkömmlinge des Ammoniaks, welche mit Säuren Salze bilden. Einige derselben sind Amidokörper, wie z. B. Asparagin, das im Spargel, im Hopfen, in den Kartoffeln u. s. w.

vorkommt; andere stehen in naher Beziehung zu den Basen Pyridin und Chinolin. Viele dieser Alkaloide sind starke Gifte.

Ätherische Öle. Sie finden sich hauptsächlich im Pflanzenreiche, meist schon fertig gebildet; andere entstehen aus geruchlosen Verbindungen durch Einwirkung von Fermenten; so liefert z. B. Amygdalin das Bittermandelöl. Dieselben sind flüchtig, in Wasser unlöslich, von stark aromatischem oder ätherischem Geruch. Die meisten derselben sind flüssige Kohlenwasserstoffe nach den Formeln $(C_5 H_8)_n$ und $(C_5 H_7)_n$, z. B. Terpentinsöl $C_{10} H_{16}$. Die O-haltigen Bestandteile der ätherischen Öle sind meist krystallisierbar und heissen dann Stearoptene, z. B. der gewöhnliche Kampfer $C_{10} H_{16} O$. Dieselben bestehen aus Aldehyden und Ketonen, oder aus Estern, Phenolen u. s. w.

Fette und Seifen. Die Fette sind teils animalische, teils vegetabilische Produkte. Dieselben sind zusammengesetzte Äther (Ester), in welchen vom Alkohol $C_3 H_5 (O H)_3$, dem Glycerin, abstammende Triglyceride anzunehmen sind. Das Glycerin enthält nämlich drei durch Säureradikale ersetzbare H-Atome in den 3 Hydroxylen, so dass z. B. von der Ölsäure, $C_{18} H_{34} O_2$, sich ableitet das Triglycerid $C_3 H_5 (O . C_{18} H_{33} O)_3$, und von der Stearinsäure, $C_{18} H_{36} O_2$, das Triglycerid $C_3 H_5 (O . C_{18} H_{35} O)_3$

(Triolein)
(Tristearin)
Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette enthalten hauptsächlich Tristearin und Tripalmitin, $C_3 H_5 (O . C_{16} H_{31} O)_3$, die flüssigen, die fetten Öle, dagegen Triolein.

Die Fette sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer und in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. leicht löslich; sie sind leichter als Wasser.

Bei den fetten Ölen unterscheidet man trocknende und nicht trocknende. Die ersteren, wie Leinöl, oxydieren sich an der Luft und werden fest; sie sind die Glyceride ungesättigter Säuren, wie der Leinölsäure $C_{16} H_{28} O_2$; die nicht trocknenden, wie Baumöl und Rüböl, sind Glyceride der (gleichfalls ungesättigten) Ölsäure.

Das Ranzigwerden der Fette hat seinen Grund in der Bildung freier Fettsäuren.

Durch Kochen mit starken Basen zerfallen die Fette; sie bilden Glycerin und fettsaure Salze, die sogenannten Seifen; so gibt z. B. $C_3 H_5 (O . C_{16} H_{31} O)_3 + 3 K H O = C_3 H_5 (O H)_3 + 3 . K (O . C_{16} H_{31} O)$.

(Palmitinsaures Kalium)

Die Kaliseifen sind die weichen Schmierseifen, die Natronseifen die harten Kernseifen. Beide sind in wenig Wasser löslich; durch Überschuss von Wasser werden sie teilweise zersetzt in freies Alkali und Fettsäure, auf welcher Zersetzung die Wirkung der Seifen beruht. Die Kalkseifen sind unlöslich. Die Bleiseifen nennt man Bleipflaster; sie werden erhalten durch anhaltendes Kochen der Fette mit Bleiglätte und Wasser.

Harze. Dieselben fließen aus Einschnitten in die Rinde der Pflanzen aus, begleitet von ätherischen Ölen. Sie sind amorphe Massen, die nicht destillierbar, in Wasser unlöslich, aber in Terpentinöl leicht löslich sind. Ihre natürlichen Lösungen in ätherischen Ölen heißen Balsame; so ist z. B. das aus der Rinde der Nadelhölzer ausfließende Terpentin ein solcher Balsam, woraus durch Wasserdämpfe Terpentinöl abdestilliert wird, während das Harz (Kolophonium) hinterbleibt. Die Lösungen der Harze in Terpentinöl, Alkohol oder trocknenden Ölen heißen Firnisse; dieselben trocknen, auf Gegenstände aufgetragen, zu glänzenden Schichten. Die Harze haben meist saure Eigenschaften, indem sie aus Harzsäuren bestehen; mit den Alkalien verseifen sie sich zu löslichen Harzseifen.

Eiweisstoffe. Dieselben wurden früher Proteinstoffe genannt; sie sind N- und S-haltige Körper und finden sich im Pflanzen- und Tierreich.

Sie enthalten $52\frac{1}{2}$ bis $54\frac{3}{4}$ Proz. C,

gegen 7 „ H,

gegen $15\frac{1}{2}$ „ N,

$20\frac{1}{2}$ bis 24 „ O,

0,9 bis 1,8 „ S.

Die löslichen Eiweisskörper werden bei 70° fest. Zu den Eiweisstoffen zählen das Eieralbumin, das Blutfibrin oder der Blutfaserstoff, das Casein oder der Käsestoff. Der Kleber findet sich im Getreidemehl; knetet man in einem Leinenbeutel Mehl mit Wasser, so bleibt nach dem Entfernen des Stärkmehls der Kleber als zähe Masse zurück. In den Hülsenfrüchten findet sich das dem Casein ähnliche Legumin. Die ersten Umwandlungsprodukte der Eiweisstoffe durch Einfluss des Magensaftes bei der Verdauung nennt man Peptone; sie sind in Wasser löslich und gerinnen nicht beim Kochen.

Ähnlich sind die Leimsubstanzen, die in heissem Wasser löslich sind und beim Erkalten Gallerte bilden. Den Knochen-

leim erhält man durch Kochen von Knochen, Sehnen, Hausenblase u. s. w. Der Knorpelleim wird aus dem nicht erhärteten kalkfreien Knorpel gewonnen.

Einteilung der organischen Chemie.

Bevor im speziellen Teil die organischen Verbindungen, eingeteilt in Fettkörper und aromatische Substanzen, beschrieben werden, sind zunächst die Cyanverbindungen zu behandeln, die in manchen Lehrbüchern der unorganischen, in anderen der organischen Chemie zugewiesen werden; darauf folgen die Derivate der Kohlensäure, soweit sie nicht in das Gebiet der unorganischen Chemie gehören.

Es sind sonach folgende Hauptabschnitte zu berücksichtigen:

- I. Die Cyanverbindungen, sowie die Derivate der Kohlensäure.**
 - II. Die Fettkörper oder die Methanderivate.**
 - III. Die aromatischen Substanzen oder die Benzolderivate.**
 - IV. Die Verbindungen, deren chemische Struktur noch nicht genügend erforscht und sichergestellt ist, werden als Anhang anzufügen sein.**
-

Spezieller Teil.

I.

Die Cyanverbindungen.

Die Gruppe CN oder Cy verhält sich ähnlich den Atomen der Halogene und bildet mit den Metallen sowie mit H die den Halogenverbindungen korrespondierenden Cyanverbindungen.

Die Gruppe CN ist einwertig; nach dem Gesetz der paaren Atomzahlen (s. Seite 11) kann dieselbe nicht frei existieren, sondern es verdoppeln sich beim Freiwerden aus den Verbind-

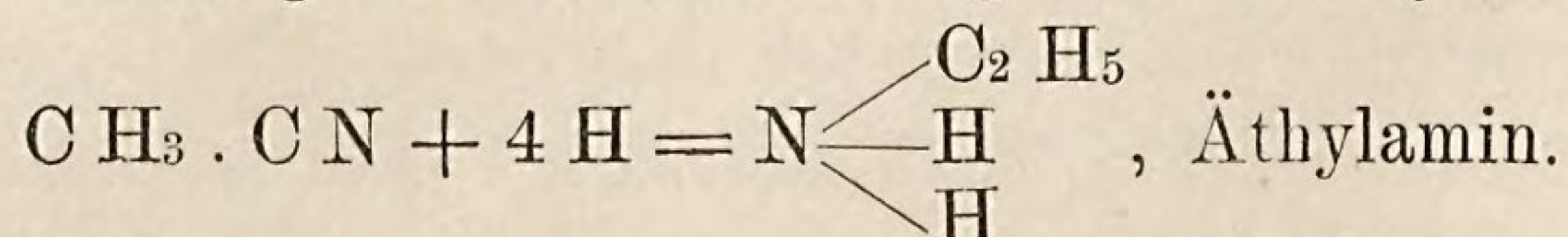
ungen je zwei solche Gruppen zu $C_2 N_2$ oder $\begin{array}{c} C N \\ | \\ C N \end{array}$, ähnlich wie

die einwertigen Alkoholradikale (s. Seite 14).

Bei den Metamorphosen bleibt häufig die Gruppe CN unzersetzt und kann in andere Verbindungen durch Austausch eintreten.

In anderen Fällen dagegen tritt der N des Cyans als $H_3 N$ aus, während der C in die Carboxylgruppe $C O . O H$ eintritt; so gibt $C_2 H_5 . C N$, Cyanäthyl, durch Kochen mit wässerigen Säuren $H_3 N$ und Propionsäure nach der Gleichung

$C_2 H_5 . C N + 2 H_2 O = H_3 N + C_2 H_5 . C O . O H$,
oder $C H_3 . C N$, Cyanmethyl, gibt $H_3 N$ und $C H_3 . C O . O H$, Essigsäure. Durch H im status nascens kann aus dem N des Cyans die Bildung von Aminen erfolgen, z. B. Cyanmethyl:



Durch Aufnahme von O in die Cyangruppe entstehen cyansaure Salze, z. B. $K . C N + O = C O N K$, cyansaures Kalium.

In polymeren Cyanverbindungen sind anzunehmen das zweiwertige Dicyan C_2N_2 und das dreiwertige Tricyan C_3N_3 .

Dicyan, meist **Cyan** genannt, C_2N_2 .

Geschichtliches. Das Berlinerblau entdeckten zufällig um 1704 Diesbach und Dippel. Gay-Lussac erhielt 1814 das freie Cyan.

Darstellung. Durch Erhitzen des trockenen Cyanquecksilbers $Hg\ C_2N_2 = Hg + C_2N_2$.

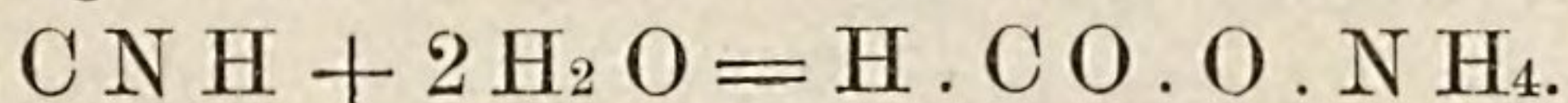
Eigenschaften. Das Cyan ist ein giftiges, farbloses Gas von 1,8 sp. G., weshalb sein Molekül zu C_2N_2 und nicht zu CN zu setzen ist. Es verbrennt mit charakteristisch violetter Flamme. Durch einen Druck von $1\frac{1}{2}$ At. wird es bei 0° flüssig und bei -35° fest.

Durch Erhitzen von Cyanquecksilber bildet sich bei der Cyan-Darstellung immer in geringer Menge eine braune Substanz, das Paracyan; dasselbe ist eine polymere Modifikation des Cyans.

Cyanwasserstoffsäure oder **Blausäure**, CNH .

Dieselbe wird erhalten durch Destillation der Cyanmetalle mit verdünnten Mineralsäuren; gewöhnlich aus dem Blutlaugensalz, (10 Blutlaugensalz, 7 Schwefelsäure, 14—40 Teile Wasser). Es wird hierbei die Hälfte des Cyans des Blutlaugensalzes als CNH frei. Aus der so erhaltenen wässerigen Blausäure gewinnt man die wasserfreie durch Chlorcalcium und Abdestillieren, wobei man dieselbe in Uförmigen Röhren durch Kältemischung verdichtet.

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit vom Geruch des Bittermandelöls und ist sehr giftig, siedet schon bei $26\frac{1}{2}^\circ$ und wird bei -15° fest. Dieselbe ist brennbar, in Wasser leicht löslich. Letztere Lösung ist wenig haltbar, besser auf Zusatz von geringen Mengen einer Mineralsäure. Bei der Zersetzung bildet sich ameisensaures Ammoniak:



Die Blausäure rötet Lackmus nur schwach, mit Basen bildet sie Salze, die Cyanide.

Cyankalium, $KCN = K\ Cy$.

Darstellung. Es wird gewonnen durch Erhitzen von Blutlaugensalz, $K_4Fe_2Cy_6$, oder, da hierbei $\frac{1}{3}$ des Cyans verloren ginge, durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit Pottasche und Kohle. Aus der geglühten Masse löst 60prozentiger Alkohol das Cyankalium auf.

Eigenschaften. Das Cyankalium bildet eine weisse, undurchsichtige Masse. Es ist sehr giftig, im trockenen Zu-

stand geruchlos; an der Luft riecht es nach Blausäure, indem die Kohlensäure der Luft dasselbe unter Verlust von H Cy in kohlensaures Kalium umwandelt, wobei es zerfließt. Das Cyankalium schmilzt bei beginnender Rotglut, in Wasser ist es leicht löslich und auch in siedendem 60prozentigem Alkohol. Selbst mit den schwächsten Säuren, wie Kohlensäure, bildet es Blausäure.

Anwendung. Es dient zur galvanischen Versilberung und Vergoldung, indem das Cyankalium mit Silber und Gold lösliche Doppelcyanide bildet, ferner in der Photographie zum Lösen von Chlor-, Jod- und Brom-Silber, sowie in der analytischen Chemie.

Gelbes Blutlaugensalz, $\text{K}_4 \text{Fe Cy}_6 + 3 \text{H}_2 \text{O}$.

Geschichtliches. Dippel in Berlin erhielt um 1700 durch Erhitzen von Blut mit Kali eine Masse, die mit Eisen einen blauen Niederschlag gab, wie Diesbach in Berlin zufällig sah.

Darstellung. Es wird fabrikmässig gewonnen durch Schmelzen von 100 Pottasche mit 120—140 tierischen Substanzen und 10 Eisen. Die Pottasche wird zuerst in eisernen Birnen oder weit häufiger in bis 100 Ztr. Beschickung fassenden Flammenöfen geschmolzen und die tierischen Substanzen mit Eisen in kleinen Portionen unter Umrühren zugegeben. Die Schmelzdauer beträgt etwa 4 Stunden. Nach dem Erkalten wird die Schmelze so mit Wasser behandelt, dass die Lauge 20—24° B. zeigt. Durch Krystallisation erhält man hieraus das Blutlaugensalz.

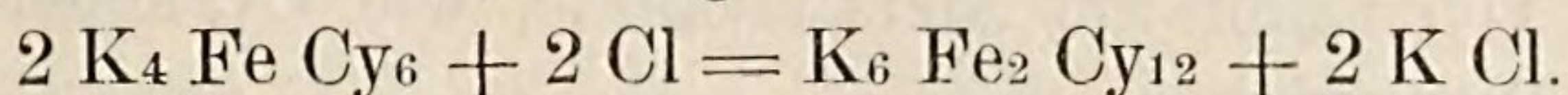
Fertig gebildet kann dasselbe in der glühenden Schmelze nicht vorhanden gewesen sein; denn wird Blutlaugensalz erhitzt, so zersetzt sich dasselbe in Cyankalium und kohlenhaltiges Eisen. Es muss also das Blutlaugensalz erst beim Auflösen der Schmelze sich gebildet haben. Dieselbe enthält Cyankalium und Schwefeleisen, letzteres ist aus dem Schwefel des Rohmaterials entstanden. Cyankalium und Schwefeleisen wirken bei Gegenwart von Wasser nach der Gleichung $6 \text{K Cy} + \text{Fe S} = \text{K}_4 \text{Fe Cy}_6 + \text{K}_2\text{S}$.

Eigenschaften. Das Blutlaugensalz krystallisiert in grossen, zitronengelben Säulen oder Tafeln, ist leicht löslich in Wasser, und entlässt bei 100° sein Krystallwasser. In der Glühhitze zersetzt es sich in Cyankalium und gekohltes Eisen.

Rotes Blutlaugensalz, $\text{K}_6 \text{Fe}_2 \text{Cy}_{12}$.

Darstellung. Leitet man in eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz Chlor so lange ein, bis Eisenchlorid nicht mehr

hiedurch blau gefärbt wird, so zersetzt sich das gelbe Blutlaugensalz nach der Gleichung



Eigenschaften. Es krystallisiert in dunkelroten Prismen, und gibt mit Eisenoxydulsalz das Turnbells Blau.

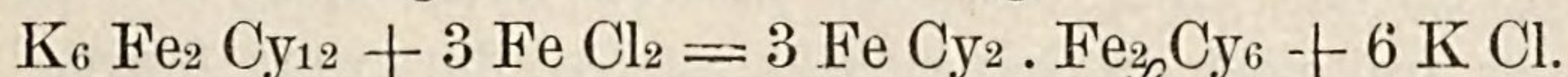
Berlinerblau, $\text{Fe}_7 \text{Cy}_{18} = 3 \text{Fe Cy}_2 \cdot 2 \text{Fe}_2 \text{Cy}_6$.

Darstellung. Dieses 1704 von Diesbach in Berlin zufällig entdeckte Blau entsteht aus gelbem Blutlaugensalz und Eisenoxydsalz, z. B. $3 \text{K}_4 \text{Fe Cy}_6 + 2 \text{Fe}_2 \text{Cl}_6 = 3 \text{Fe Cy}_2 \cdot 2 \text{Fe}_2 \text{Cy}_6 + 12 \text{K Cl}$.

Eigenschaften. Es ist gepulvert dunkelblau, in Stücken tief blau mit Kupferglanz. Die feinste Sorte heisst Pariser Blau. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung darauf; Oxalsäure löst es auf als blaue Tinte, in Wasser ist es unlöslich. Löslich erhält man es durch wenig Eisenoxydsalz und viel gelbes Blutlaugensalz; der zuerst entstehende Niederschlag ist in Wasser löslich, sobald die Salze ausgewaschen sind.

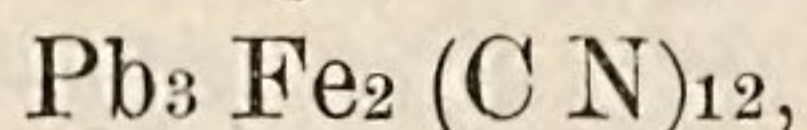
Turnbells Blau, $\text{Fe}_5 \text{Cy}_{12} = 3 \text{Fe Cy}_2 \cdot \text{Fe}_2 \text{Cy}_6$.

Eisenoxydulsalz und rotes Blutlaugensalz geben diesen blauen Niederschlag nach der Gleichung



Ferrocyanwasserstoffsäure, $\text{H}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$. Aus der konzentrierten Lösung des gelben Blutlaugensalzes scheidet H Cl bei Ausschluss der Luft dieselbe aus. Der weisse Niederschlag ist in Wasser und Alkohol löslich und krystallisiert aus letzterer Lösung. Sie ist eine stärkere Säure als Essigsäure und Oxalsäure und bildet viele unlösliche Salze.

Ferricyanwasserstoffsäure $\text{H}_6 \text{Fe}_2 (\text{CN})_{12}$. Das rote Blutlaugensalz gibt mit Bleilösung einen Niederschlag von



welcher mit Schwefelsäure eine Lösung von $\text{H}_6 \text{Fe}_2 (\text{CN})_{12}$ gibt, woraus sich glänzende, bräunliche Krystallnadeln ausscheiden. Sie ist leicht löslich und reagiert stark sauer; dieselbe ist rasch veränderlich, färbt sich blau und entlässt Blausäure.

Nitroprussidnatrium $\text{Fe} (\text{CN})_5 (\text{NO}) \text{Na}_2$. Entsteht durch Erwärmen von gelbem Blutlaugensalz mit Salpetersäure und Zusatz von $\text{Na}_2 \text{CO}_3$. Beim Erkalten scheiden sich rubinrote Krystalle aus. Die geringste Spur eines Schwefelalkalimetalles gibt mit der Lösung desselben eine purpurrote bis violette Färbung.

Cyanchlorid oder Chlorcyan C N Cl . Bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf Metallcyanide, wie Cyanquecksilber, sowie auf Blausäure.

Es ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ siedet und bei -5 bis 6° krystallisiert; rein ist es beständig, äusserst giftig und von unerträglichem, zu Thränen reizendem Geruch.

Das **Tricyanchlorid** $\text{C}_3 \text{N}_3 \text{Cl}_3$ entsteht beim Aufbewahren des unreinen C N Cl , sowie durch Einleiten von Chlor in eine ätherische Blausäurelösung.

Es bildet glänzende Krystalle, die bei 145° schmelzen und bei 190° in das Sieden gelangen.

Cyanbromid oder Bromcyan C N Br . Entsteht aus Cyanquecksilber und Brom; es ist krystallinisch, aber sehr flüchtig.

Cyanjodid oder Jodecyan C N J . Wird durch Sublimation von Jod und Cyanquecksilber gewonnen. Bildet weisse Nadeln, die leicht sublimieren.

Cyansäure $\text{C N} \cdot \text{O H}$. Zwei isomere Verbindungen von dieser Formel sind möglich: $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix} \text{H}$ und $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{N} \end{smallmatrix} \text{H}$. Die erstere Formel entspricht der wahren Cyansäure, welche jedoch weder frei noch in Salzen bekannt ist; die zweite Formel drückt das Carbimid oder die Isocyansäure aus, welche man auch gewöhnliche Cyansäure nennt.

Gewöhnliche Cyansäure. Erhitzt man die mit derselben polymere Cyanursäure $(\text{C N})_3 (\text{O H})_3$, so zerfällt dieselbe in drei Moleküle dieser Cyansäure, deren Dampf man durch Kältemischung kondensiert. Dieselbe ist eine farblose, stark saure und wie konzentrierte Essigsäure riechende Flüssigkeit, die auf die Haut gebracht sofort eine weisse Blase bildet. Sie hält sich nur unter 0° ; ihre wässrige Lösung zersetzt sich rasch unter Aufbrausen in $\text{H}_3 \text{N}$ und C O_2 ; dann



Die Salze derselben heissen Cyanate. Das Kaliumcyanat, $\text{C N} \cdot \text{O K}$, entsteht durch Oxydation von Cyankalium, am leichtesten durch Schmelzen des letzteren mit Bleioxyd. Dasselbe krystallisiert und ist leicht löslich.

Das Ammoniumcyanat, $\text{C N} \cdot \text{O} (\text{N H}_4)$, bildet sich aus Cyansäuredampf und trockenem $\text{H}_3 \text{N}$ als schneeweisses Pulver, das durch Erwärmen in Carbamid oder Harnstoff, $\text{C O} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{N H}_2 \\ \searrow \text{N H}_2 \end{smallmatrix}$,

übergeht; dieselbe Umsetzung erleidet die wässrige Lösung beim Kochen.

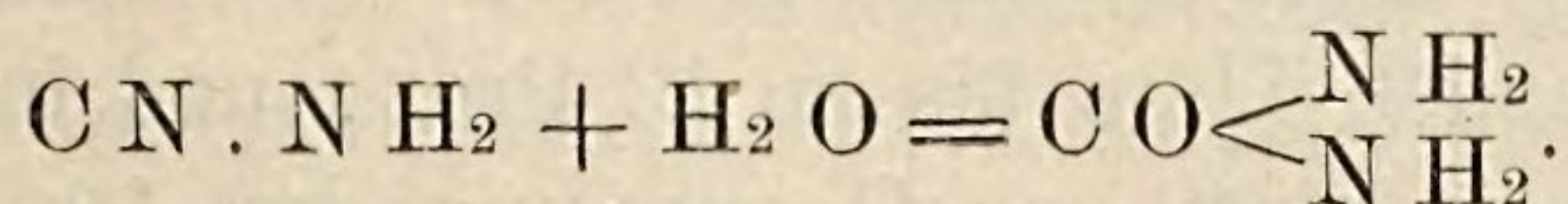
Cyanursäure $(\text{C N})_3 (\text{O H})_3$. Dieselbe ist Tricyansäure und als Tricarbimid zu betrachten. Sie entsteht beim Einleiten von Chlor in schmelzenden Harnstoff.

Die Cyanursäure bildet schöne Prismen, die $2 \text{ H}_2 \text{ O}$ enthalten und in Wasser leicht löslich sind. Bei 360° geht sie in Cyansäure über. Die Cyanursäure ist dreibasisch und bildet Salze, z. B. $\text{C}_3 \text{ N}_3 \text{ O}_3 \text{ Na}_3$.

Isomer mit der Cyansäure und der Cyanursäure ist Nitroacetonitril, **Knallsäure** oder Mononitromethylcyanür $\text{C}_2 \text{ N}_2 \text{ O}_2 \cdot \text{H}_2$ oder $\text{CH}_2 (\text{N O}_2) \cdot \text{C N}$. Das Quecksilbersalz und das Silbersalz sind als Knallquecksilber und Knallsilber bekannt. Frei erhält man dieselben durch Erhitzen von fulminursaurem Ammoniak mit Schwefelsäure in der Vorlage als flüchtige Krystalle, die entzündet mit heller Flamme verbrennen. Das Ammoniaksalz der Fulminursäure $\text{C}_3 \text{ N}_3 \text{ O}_3 \text{ H}_3$ (früher Isocyanursäure genannt) erhält man beim Kochen von Knallquecksilber mit Salmiak und Wasser und Fällen des Hg durch $\text{H}_3 \text{ N}$.

Thiocyanensäure = Sulfocyanensäure = Rhodanwasserstoff, $\text{C N} \cdot \text{S H}$. Dieselbe entspricht der wahren Cyansäure und enthält die Gruppe Rhodan $\text{N} \equiv \text{C} - \text{S} -$. Die Alkalisalze derselben entstehen durch schwaches Erhitzen der Cyanmetalle mit Schwefel. Frei erhält man die Thiocyanensäure durch Destillation ihrer Salze mit Schwefelsäure oder durch Zersetzung ihres Quecksilbersalzes mit $\text{H}_2 \text{ S}$. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, die bei $-12\frac{1}{2}^\circ$ krystallisiert, stechend riecht und Eisenoxydsalze dunkelrot färbt. Sie bildet Salze, z. B. $\text{C N} \cdot \text{S K}$. Das Ammoniumsalz, $\text{C N} \cdot \text{S} \cdot \text{N H}_4$, geht bei 170° in Schwefelharnstoff, $\text{C S} < \begin{smallmatrix} \text{N H}_2 \\ \text{N H}_2 \end{smallmatrix}$, d. i. Thiocarbamid über.

Cyanamid, $\text{C N} \cdot \text{N H}_2$. Es bildet sich bei Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf eine ätherische Lösung von $\text{H}_3 \text{ N}$ nach der Gleichung: $\text{C N Cl} + 2 \text{ H}_3 \text{ N} = \text{C N} \cdot \text{N H}_2 + \text{N H}_4 \text{ Cl}$; durch den Äther wird das Cyanamid gelöst, während der Salmiak sich ausscheidet. Es bildet weisse Krystalle; in wässriger Lösung geht es leicht in Harnstoff über:



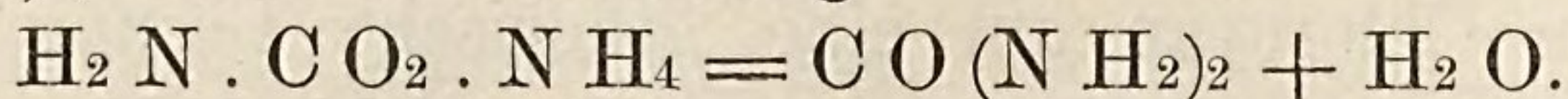
B. Die Derivate der Kohlensäure.

Von der Kohlensäure, H_2CO_3 oder $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, Oxymeisensäure, leitet sich ab das Radikal Carbonyl: CO ; letzteres ist im freien Zustand als Kohlenoxyd bekannt. Dieses Radikal ist zweiwertig und verbindet sich deshalb mit 1 Atom O oder S, sowie mit 2 Atomen Chlor.

Die Verbindungen $\text{O} = \text{C} = \text{O}$, Kohlensäureanhydrid, $\text{O} = \text{C} = \text{S}$, Kohlenoxysulfid oder Carbonylsulfid, und $\text{CO} \cdot \text{Cl}_2$, Carbonylchlorid oder Phosgen, werden allgemein in den Lehrbüchern der unorganischen Chemie besprochen.

Xanthogensäuren. Von der Kohlensäure $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \text{ H} \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \text{ H} \end{smallmatrix}$ leitet sich ab die Thiosulfokohlensäure $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{O} \text{ H} \\ \diagdown \diagup \\ \text{S} \text{ H} \end{smallmatrix}$. Ersetzt man im Hydroxyl derselben das H-atom durch ein Alkyl, so entstehen die Xanthogensäuren, z. B. die Methylxanthogensäure $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \diagup \\ \text{S} \text{ H} \end{smallmatrix}$ und die Äthylxanthogensäure $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \diagup \\ \text{S} \text{ H} \end{smallmatrix}$. Die Salze derselben bilden sich durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Lösung der Alkalihydroxyde im betreffenden Alkohol. Das Kalisalz $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \diagup \\ \text{S} \text{ K} \end{smallmatrix}$ bildet seideglänzende, gelbe Nadeln, woraus durch verdünnte Schwefelsäure die Äthylxanthogensäure frei gemacht wird als eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Mit Kupferlösung geben die Salze einen gelben Niederschlag.

Carbaminsäure $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{N} \text{ H}_2 \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \text{ H} \end{smallmatrix}$. Frei ist dieselbe nicht bekannt, dagegen das Ammoniumsalz $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{N} \text{ H}_2 \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \text{ N} \text{ H}_4 \end{smallmatrix}$ oder $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$, welches in die unorganische Chemie gezählt wird. Dieses Salz gibt, in zugeschmolzenen Röhren auf 140° erhitzt, Harnstoff, $\text{CO} \cdot (\text{NH}_2)_2$, nach der Gleichung



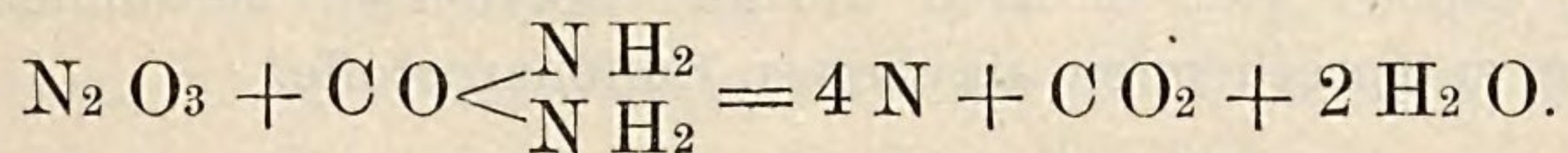
Carbamid oder Harnstoff, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{N} \text{ H}_2 \\ \diagdown \diagup \\ \text{N} \text{ H}_2 \end{smallmatrix}$. Die künstliche Darstellung desselben lehrte 1828 Wöhler (s. Seite 1).

Der Harnstoff findet sich im Harn (des Menschen $\frac{1}{2}$ bis 5, der fleischfressenden Tiere bis zu 13 Proz.) und in verschiedenen Organen. Man dampft zur Gewinnung den Harn ein und ex-

trahiert mit Alkohol, worin der Harnstoff sich löst; den unreinen Harnstoff behandelt man mit Salpetersäure, wodurch der sehr gut krystallisierbare salpetersaure Harnstoff entsteht; letzteren zersetzt man durch Ba C O_3 und extrahiert den Harnstoff mit Alkohol.

Künstlich wird der Harnstoff (seit 1828) aus dem mit ihm isomeren $\text{C N} \cdot \text{O} (\text{N H}_4)$, cyansaurem Ammonium, gewonnen. Hiezu dampft man Lösungen von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak ein; es bildet sich $\text{K}_2 \text{S O}_4$ und Harnstoff, den man in Alkohol löst.

Derselbe bildet grosse Prismen, schmilzt bei 120° , löst sich leicht in Wasser, sowie in Alkohol. Beim Erhitzen entwickelt er $\text{H}_3 \text{N}$, während Cyanursäure zunächst zurückbleibt; mit $\text{H}_2 \text{O}$ auf 120° erhitzt, verwandelt er sich in kohlensaures Ammoniak. Bei Gegenwart von eiweissartigen Substanzen, Leim, Schleim u. s. w. bildet wässrige Harnstofflösung schon bei gewöhnlicher Temperatur kohlensaures Ammoniak. Der Harn reagiert im frischen Zustand sauer, nach einiger Zeit jedoch alkalisch, indem der Harnstoff desselben durch Einfluss von Fermenten in C O_2 und $\text{H}_3 \text{N}$ gespalten wird. Der Harnstoff reagiert neutral, verbindet sich aber mit Säuren und Basen. Von dem isomeren cyansauren Ammonium unterscheidet er sich sofort dadurch, dass letzteres, wie alle Ammoniaksalze, schon in der Kälte durch Ätzkali $\text{H}_3 \text{N}$ frei abgibt, Harnstoff dagegen nicht, sondern erst beim Erwärmen. Salpetrige Säure zersetzt, wie die übrigen Amide, so auch den Harnstoff:



Von den Salzen krystallisiert sehr gut der salpetersaure Harnstoff, $\text{C O} (\text{N H}_2)_2 \text{N O}_3 \text{H}$, in glänzenden Blättern, die in $\text{H}_2 \text{O}$ schwer und in H N O_3 sehr wenig löslich sind. Gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in Harnstofflösung auf; salpetersaures Quecksilberoxyd fällt aus Harnstofflösungen einen Niederschlag, der durch Zusatz von kohlensaurem Natron weiss bleibt, so lange als die Quecksilbersalzlösung zur Fällung des Harnstoffs nicht ausreicht; ein kleiner Überschuss dagegen gibt mit $\text{Na}_2 \text{C O}_3$ einen gelben Niederschlag. Hierauf gründet sich die Liebigsche Methode der Harnstoffbestimmung im Harn.

Zusammengesetzte Harnstoffe. Im Harnstoff können H-atome ersetzt werden a) durch Alkyle und b) durch Säureradikale.

a) Die alkylierten Harnstoffe, wie $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, der Äthylharnstoff, entstehen aus Cyansäure und der betreffenden Aminbase, z. B. $\text{CO} \cdot \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$; sie sind in ihren Eigenschaften dem Harnstoff ähnlich und bilden mit Säuren Salze.

b) Bei Behandlung von Harnstoff mit Säurechloriden oder Säureanhydriden entstehen solche Abkömmlinge, die Säureradikale enthalten, z. B. durch Erhitzen von Harnstoff mit Ameisensäure entsteht $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CHO} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, Formylharnstoff, oder mit Chloracetyl bildet sich $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, Acetylharnstoff. Diese Harnstoffe bilden mit Säuren keine Salze. Auch das sogenannte Biuret, das Amid der Allophansäure, kann hieher gerechnet werden; es hat die Formel $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. Die Allophansäure $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ ist frei nicht beständig, jedoch ihre Ester, die durch Einleiten von Cyansäuredampf in den betreffenden Alkohol entstehen, z. B. $2(\text{CN} \cdot \text{OH}) + \text{CH}_4\text{O} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$.
(Methylalkohol) (Allophonsäure — methylester)

Das Biuret entsteht durch Erhitzen von salpetersaurem oder reinem Harnstoff auf 150° unter Abgabe von H_3N . Es bildet körnige, lösliche Krystalle, die beim Erhitzen in H_3N und Cyanursäure sich spalten. Mit Kupferlösung und Kalilauge gibt Biuret eine rote Färbung.

Sulfoharnstoff oder Thioharnstoff, $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. Wie der Harnstoff aus cyansaurem Ammonium entsteht, so wird der Sulfoharnstoff durch Erhitzen von Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium) auf 150° erhalten, $\text{CN} \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_4 = \text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. Derselbe bildet Prismen, die neutral reagieren und leicht löslich sind. Mit Säuren bildet er Salze, wie der Harnstoff; ebenso gibt er auch die den alkylierten zusammengesetzten Harnstoffen entsprechenden alkylierten Sulfoharnstoffe.

II.

Die Fettkörper oder die Methanderivate.

Die Struktur derselben ist bereits auf Seite 12 erwähnt worden.

Die Verbindungen der Alkyle.

(d. i. der einwertigen Alkoholradikale).

Hieher gehören die Verbindungen der auf Seite 11 erwähnten Alkyle oder Alkoholradikale: Methyl C H_3 , Äthyl $\text{C}_2 \text{H}_5$, Propyl $\text{C}_3 \text{H}_7$, Butyl $\text{C}_4 \text{H}_9$, Amyl $\text{C}_5 \text{H}_{11}$, Hexyl $\text{C}_6 \text{H}_{13}$, ... $\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$.

Von diesen Alkylen leiten sich ab

1) Die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (Seite 8): Methan C H_4 , Äthan $\text{C}_2 \text{H}_6$, Propan $\text{C}_3 \text{H}_8$, ... $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{H}$.

2) Die Alkohole: Methylalkohol $\text{C H}_3 \cdot \text{O H}$, Äthylalkohol $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O H}$, Propylalkohol $\text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{O H}$ $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{O H}$.

3) Die Aldehyde: Methylaldehyd $\text{H} \cdot \text{C H O}$, Äthylaldehyd $\text{C H}_3 \cdot \text{C H O}$, Propylaldehyd $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{C H O}$, ... $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{C H O}$.

4) Die Ketone: Aceton $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{C O}$, Methyläthylketon $\text{C H}_3 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{C O}$, Diäthylketon $(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \cdot \text{C O}$, ... $(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_2 \cdot \text{C O}$.

5) Die Äther: Methyläther $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{O}$, Äthyläther $(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \cdot \text{O}$, Propyläther $(\text{C}_3 \text{H}_7)_2 \cdot \text{O}$, ... $(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_2 \cdot \text{O}$.

6) Die Fettsäuren: Ameisensäure $\text{H} \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, Essigsäure $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, Propionsäure $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, ... $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$.

In folgender Tabelle sind diese Verbindungen der ersten sechs Alkyle übersichtlich zusammengestellt.

Radikale.	Kohlenwasserstoffe.	Alkohole.	Äther.	Aldehyde.	Ketone.	Fettsäuren.
$C_n H_{2n+1}$	$C_n H_{2n+1} \cdot H$ oder $C_n H_{2n+2}$.	$C_n H_{2n+1} \cdot O H$ oder $C_n H_{2n+2} O$.	$C_n H_{2n+1} > O$.	$C_n H_{2n+1} \cdot C H O$ $= C_{n+1} H_{2n+2} O$ oder vereinfacht in: $C_n H_{2n} O$.	$C_n H_{2n+1} > C O$.	$C_n H_{2n+1} \cdot C O \cdot O H$ $= C_{n+1} H_{2n+2} O_2$ oder vereinfacht in: $C_n H_{2n} O_2$.
Methyl $C H_3$	$C H_4$ oder $C H_3 \cdot H$ Methan.	$C H_4 O$ oder $C H_3 \cdot O H$ Methylalkohol.	$C H_3 > O$ $C H_3$ Methyläther.	$C H_2 O$ oder $H \cdot C H O$ Methylaldehyd.	—	$C H_2 O_2$ oder $H \cdot C O \cdot O H$ Ameisensäure.
Äthyl $C_2 H_5$	$C_2 H_6$ oder $C_2 H_5 \cdot H$ Äthan.	$C_2 H_6 O$ oder $C_2 H_5 \cdot O H$ Äthylalkohol.	$C_2 H_5 > O$ $C_2 H_5$ Äthyläther.	$C_2 H_4 O$ oder $C H_3 \cdot C H O$ Äthylaldehyd.	—	$C_2 H_4 O_2$ oder $C H_3 \cdot C O \cdot O H$ Essigsäure.
Propyl $C_3 H_7$	$C_3 H_8$ oder $C_3 H_7 \cdot H$ Propan.	$C_3 H_8 O$ oder $C_3 H_7 \cdot O H$ Propylalkohole.	$C_3 H_7 > O$ $C_3 H_7$ Propyläther.	$C_3 H_6 O$ oder $C_2 H_5 \cdot C H O$ Propylaldehyd.	$C H_3 > C O$ $C H_3$ Dimethylketon oder Aceton.	$C_3 H_6 O_2$ oder $C_2 H_5 \cdot C O \cdot O H$ Propionsäure.
Butyl $C_4 H_9$	$C_4 H_{10}$ oder $C_4 H_9 \cdot H$ Butane.	$C_4 H_{10} O$ oder $C_4 H_9 \cdot O H$ Butylalkohole.	$C_4 H_9 > O$ $C_4 H_9$ Butyläther.	$C_4 H_8 O$ oder $C_3 H_7 \cdot C H O$ Butylaldehyde.	$C H_3 > C O$ $C_2 H_5$ Methyläthylketon.	$C_4 H_8 O_2$ oder $C_3 H_7 \cdot C O \cdot O H$ Buttersäuren.
Amyl $C_5 H_{11}$	$C_5 H_{12}$ od. $C_5 H_{11} \cdot H$ Pentane.	$C_5 H_{12} O$ oder $C_5 H_{11} \cdot O H$ Amylalkohole.	$C_5 H_{11} > O$ $C_5 H_{11}$ Amyläther.	$C_5 H_{10} O$ oder $C_4 H_9 \cdot C H O$ Amylaldehyde.	$C_2 H_5 > C O$ $C_2 H_5$ Diäthylketon.	$C_5 H_{10} O_2$ oder $C_4 H_9 \cdot C O \cdot O H$ Valeriansäuren.
Hexyl $C_6 H_{13}$	$C_6 H_{14}$ od. $C_6 H_{13} \cdot H$ Hexane.	$C_6 H_{14} O$ oder $C_6 H_{13} \cdot O H$ Hexylalkohole.	$C_6 H_{13} > O$ $C_6 H_{13}$ Hexyläther.	$C_6 H_{12} O$ oder $C_5 H_{11} \cdot C H O$ Hexylaldehyde.	$C H_3 > C O$ $C_4 H_9$ Methylbutylketon.	$C_6 H_{12} O_2$ oder $C_5 H_{11} \cdot C O \cdot O H$ Capronsäuren.

Wie schon auf Seite 11 bemerkt wurde, können die einwertigen Radikale, also die Alkyle, nicht frei vorkommen, sondern sie verdoppeln sich beim Ausscheiden.

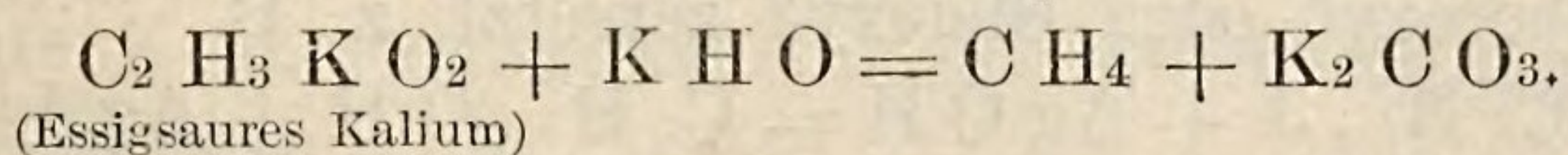
Die **Kohlenwasserstoffe** der Methanreihe können (s. Seite 10) in den drei ersten Gliedern keine Isomerien zeigen; beim vierten sind zwei, beim fünften drei, beim sechsten fünf Isomerien möglich. Diese Kohlenwasserstoffe führen den Namen Paraffine (s. Seite 13), weil sie von den starken Säuren, wie Salpetersäure, Chromsäure, Schwefelsäure kaum angegriffen werden bei gewöhnlicher Temperatur. Die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe sind gesättigte Verbindungen, haben keine freie Affinität und können deshalb kein Brom u. s. w. binden. Dadurch können diese gesättigten Kohlenwasserstoffe, auch Grenzkohlenwasserstoffe genannt, von den ungesättigten getrennt werden; so trennt man z. B. ein Gemeng von C H_4 (Methan oder Sumpfgas) und $\text{C}_2 \text{ H}_4$ (Äthylen oder ölbildendes Gas) durch Brom oder rauchende Schwefelsäure, wodurch nur $\text{C}_2 \text{ H}_4$ als ungesättigter Kohlenwasserstoff gebunden wird.

Die vier Anfangsglieder sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die Mittelglieder flüssig und die Endglieder fest, wie z. B. das Paraffin des Handels. Sie sind in Wasser unlöslich und spezifisch leichter, löslich in Alkohol, Äther u. s. w. In isomeren Fällen kommt dem normalen der höchste Siedepunkt bei; so siedet z. B. das normale Pentan $\text{C}_5 \text{ H}_{12}$ bei 39° , das Isopentan bei 30° und die dritte Isomerie desselben bei $9,5^\circ$.

Die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe bilden sich bei der trockenen Destillation von Steinkohle, Holz u. s. w.; sie finden sich deshalb im Leuchtgas. Das Petroleum enthält fast alle Glieder der Methanreihe.

Künstlich werden dieselben im Laboratorium gewonnen durch Einwirkung von H im status nascens auf die Halogenverbindungen der Alkyle; z. B. $\text{C}_2 \text{ H}_5 \cdot \text{Cl} + 2 \text{ H} = \text{C}_2 \text{ H}_6 + \text{H Cl}$;
(Chloräthyl) (Äthan)
 ferner durch Zersetzung der Metallverbindungen der Alkyle, z. B. $(\text{C H}_3)_2 \text{ Zn} + 2 \text{ H}_2 \text{ O} = 2 \text{ C H}_4 + \text{Zn (H O)}_2$.
(Zinkmethyl)

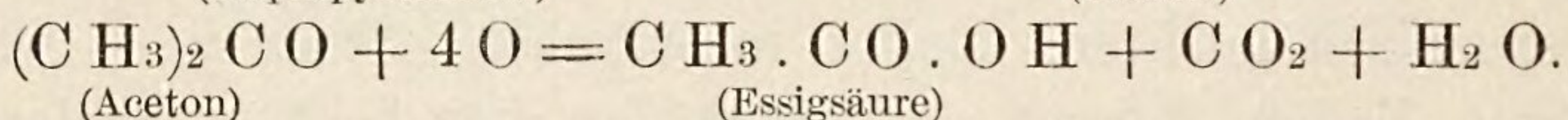
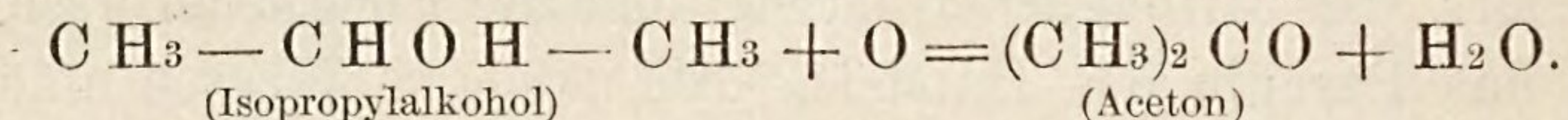
Auch durch Erhitzen von fettsauren Salzen mit ätzenden Alkalien entstehen Kohlenwasserstoffe, z. B.



Die **Alkohole** der Alkyle sind als Verbindungen von O H mit den Alkylen zu betrachten, z. B. C H_3 und $\text{C H}_3 \cdot \text{O H}$,

Methylalkohol. Diese Alkohole nennt man nur deshalb einwertige, weil sie 1. Hydroxyl (O H) enthalten. Die Alkohole können das H im Hydroxyl leicht austauschen (s. Seite 14). Die ersten zwei Glieder der Alkoholreihe liefern keine Isomerien (s. Seite 16). Die Alkohole sind neutrale Körper. Die Anfangsglieder der Alkoholreihe sind in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten; die Mittelglieder ölig und schwer löslich, die Endglieder feste krystallinische Massen. Der Siedepunkt derselben ist Seite 8 besprochen worden. Die primären Alkohole (s. Seite 15) sieden bei höherer Temperatur als die isomeren sekundären, und letztere bei höherer als die tertiären, z. B. der normale Butylalkohol, $C_4 H_9 . O H$, bei 117° , der sekundäre bei $108\frac{1}{2}^\circ$ und der tertiäre bei 84° . Durch Oxydationsmittel liefern die primären Alkohole (s. Seite 15) Aldehyde, indem sie zwei H-Atome verlieren, dann nehmen sie ein O-Atom auf und bilden eine Monocarbonsäure (s. Seite 17), z. B. $C_2 H_5 . O H$; $C_2 H_4 O$; $C_2 H_4 O_2$.
 (Alkohol) (Aldehyd) (Essigsäure)

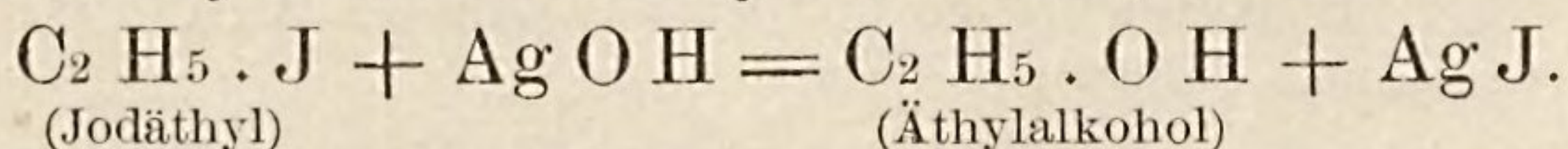
Die sekundären Alkohole liefern durch Oxydation zunächst Ketone und dann Säuren von niedriger C-Anzahl, z. B.



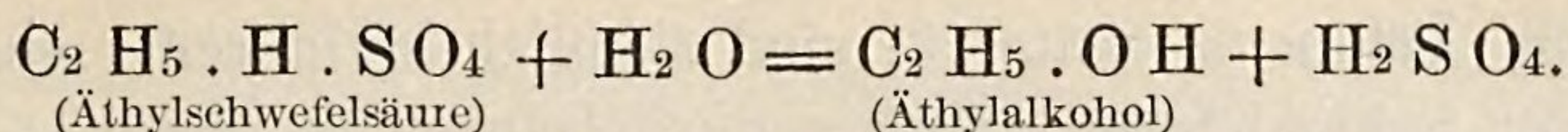
Die tertiären Alkohole liefern bei Oxydation durch Zersetzung Säuren von niedriger C-Anzahl; so liefert der tertiäre Butylalkohol mit Chromsäure: Kohlensäure, Essigsäure, Aceton u. s. w.

Die Nitroäthane (erhaltbar aus den Jodiden der Alkyle durch $Ag N O_2$) der primären Alkohole, z. B. Nitroäthan, $C_2 H_5 . N O_2$, geben mit Kalilauge und $K N O_2$ beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine charakteristisch rote Lösung; die der sekundären eine dunkelblaue und die der tertiären keine Färbung.

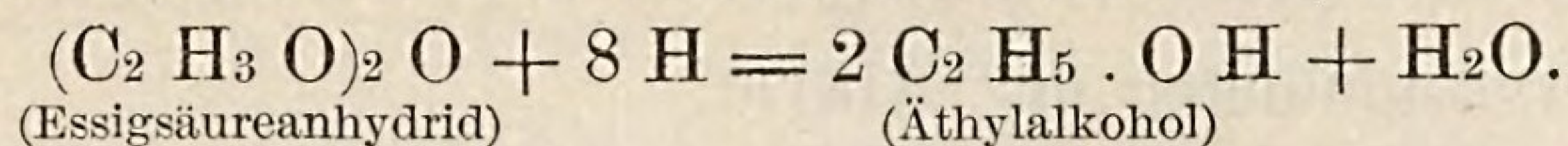
Alkohole bilden sich bei der geistigen Gärung, so z. B. der Äthyl- und Amylalkohol bei der Gärung von Zuckerarten u. s. w. Der Methylalkohol oder Holzgeist bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes. Künstlich erhält man sie im Laboratorium aus den betreffenden Kohlenwasserstoffen, indem man ein H-Atom durch ein Halogen ersetzt und mit frisch gefälltem Silberoxyd oder Bleioxyd zersetzt, z. B.



Durch Kochen der Ätherschwefelsäuren mit Wasser entstehen Alkohole, z. B.

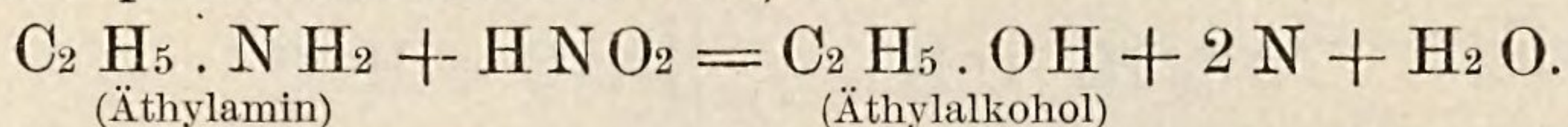


Manche Säurenanhydride geben mit Natriumamalgam durch H im status nascens den betreffenden Alkohol, z. B.

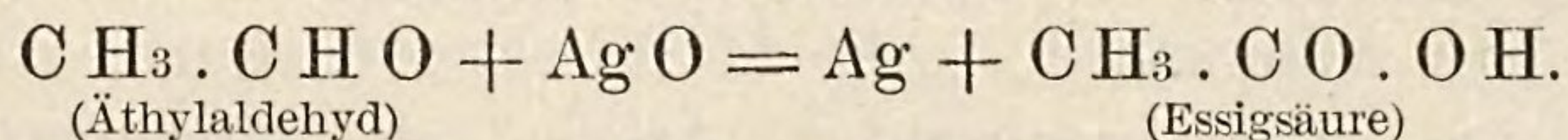


Ähnlich gehen durch H im status nascens (Eisenfeile und Essigsäure) die Aldehyde in primäre, die Ketone in sekundäre Alkohole über.

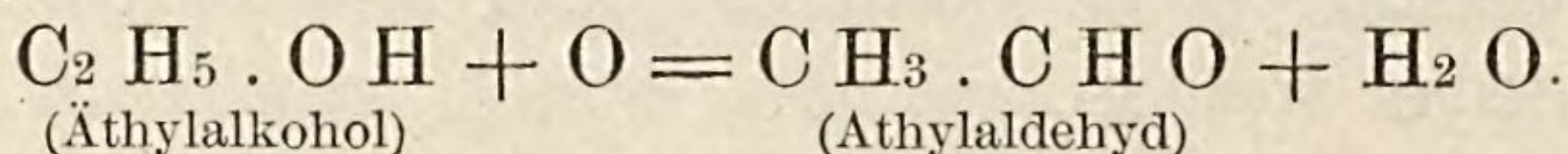
Aus den primären Aminen macht salpetrige Säure gewöhnlich den primären Alkohol frei, z. B.



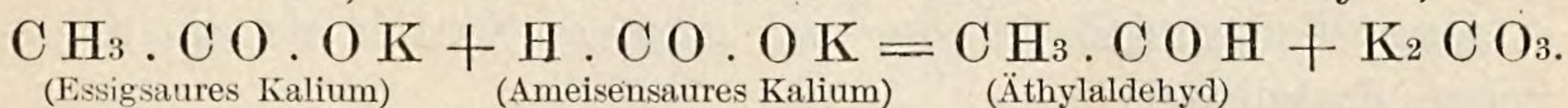
Die **Aldehyde** (s. Seite 17) sind in ihren Anfangsgliedern flüchtige, in Wasser lösliche Flüssigkeiten; die höheren Glieder sind dagegen feste, in Wasser unlösliche und nicht destillierbare Körper. Sie sind neutral, oxydieren sich aber sehr leicht durch O der Luft oder der Edelmetalle zu Säuren, z. B.



Die Aldehyde können durch Oxydation der primären Alkohole gewonnen werden, besonders mittels Platinschwamm, Chromsäurelösung, Braunstein und Schwefelsäure u. s. w., z. B.

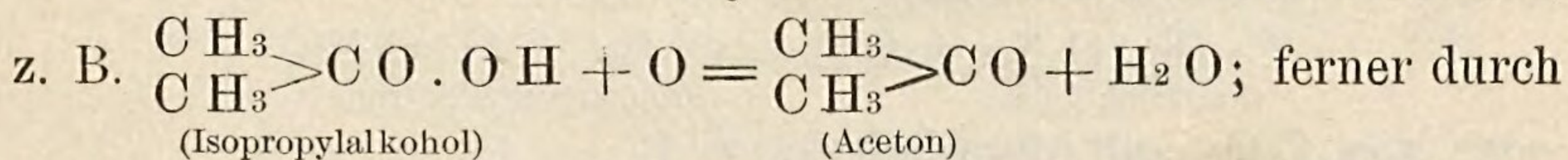


Durch Erhitzen eines fettsauren Salzes (am besten des Ba- oder Ca-Salzes) mit ameisensaurem Salz entstehen Aldehyde, z. B.

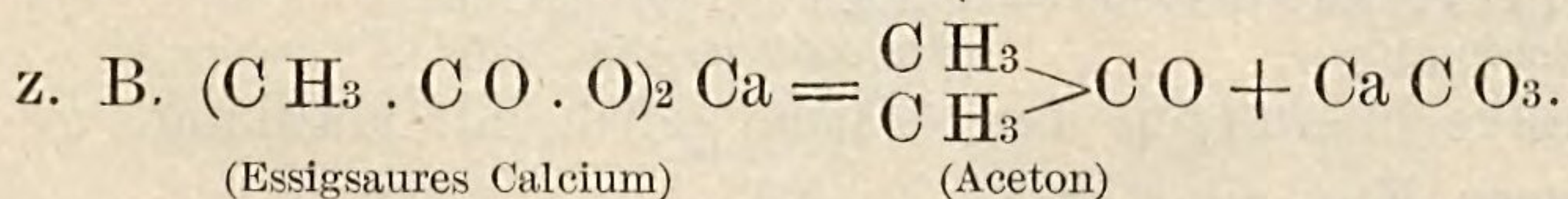


Die **Ketone** (s. Seite 17) sind meist flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten; sie reduzieren Silberlösung nicht, zum Unterschied von den Aldehyden.

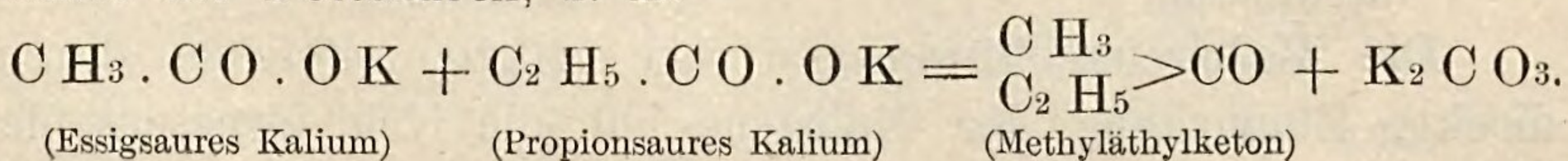
Sie entstehen durch Oxydation der sekundären Alkohole,



Erhitzen der fettsauren Salze (am besten der Ca- und Ba-Salze,

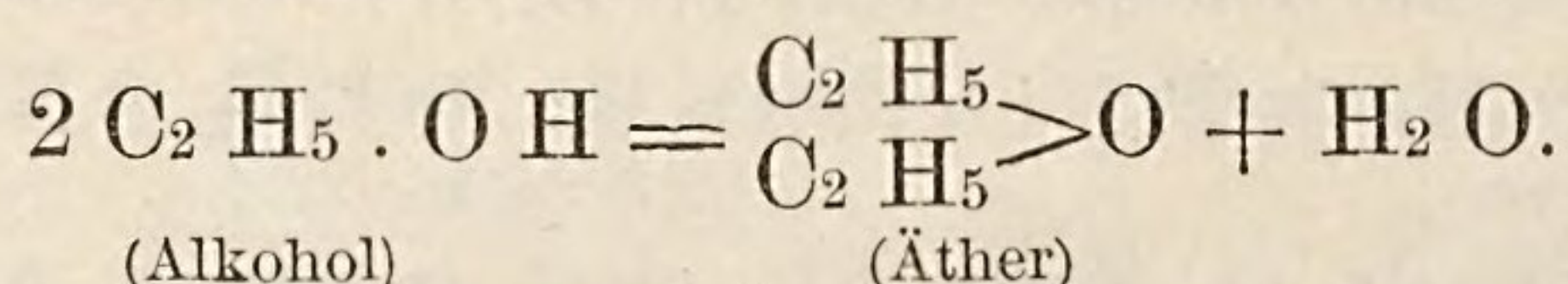


Gemischte Ketone entstehen bei der Erhitzung gemischter Salze der Fettsäuren, z. B.

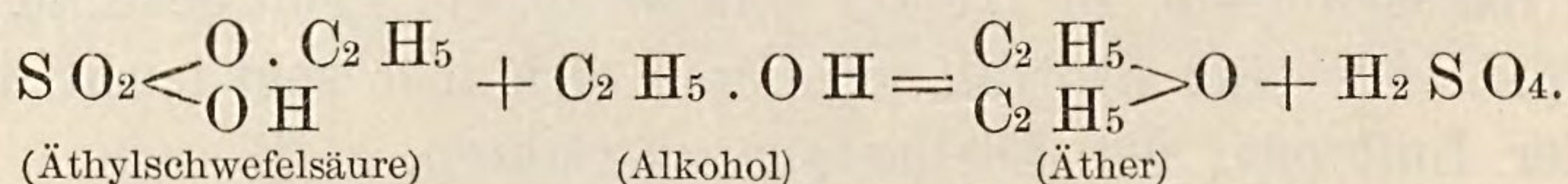


Die **Äther** (s. Seite 18) sind ziemlich indifferent; sie bilden aber mit Schwefelsäure Ätherschwefelsäuren (s. Seite 18), z. B. Äthylschwefelsäure, $\text{S O}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$, und mit Phosphorchlorid die Chlorverbindungen der Alkyle.

Man erhält sie durch Erhitzen der Alkohole mit Schwefelsäure, wobei sich eine Ätherschwefelsäure zunächst bildet, die mit Alkohol in Äther und Schwefelsäure beim Erhitzen zerfällt, wobei Äther und Wasser überdestillieren, während die Schwefelsäure unverändert zurückbleibt. Es ist nämlich



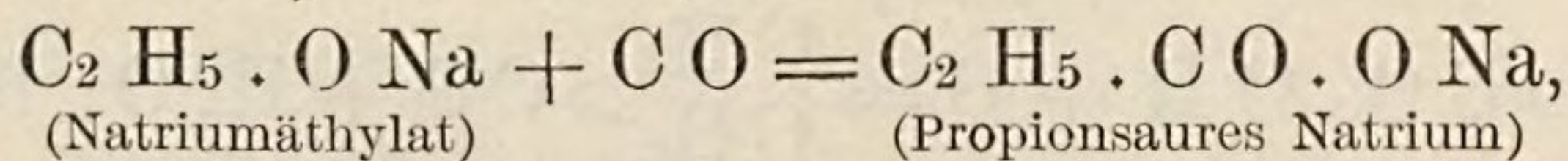
Wie natürlich gibt auch eine Ätherschwefelsäure mit Alkoholen Äther, z. B.



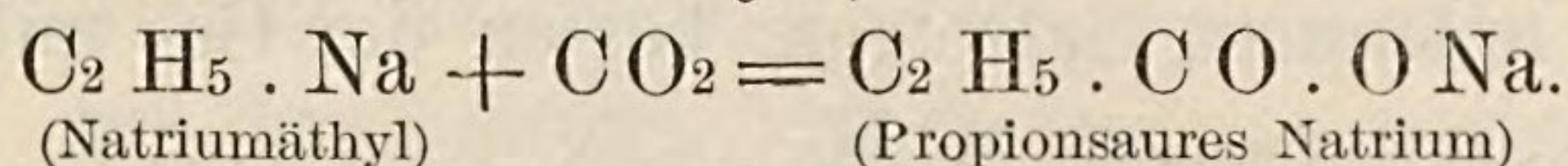
Eine andere Äthersäure, z. B. Methylschwefelsäure, würde mit Äthylalkohol einen gemischten Äther, wie Methyläthyläther $\begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{O}$ liefern.

Die **Fettsäuren** (s. Seite 22) sind Monocarbonsäuren; die höheren Glieder werden aus den Fetten gewonnen, z. B. die Stearinsäure, $\text{C}_{17} \text{H}_{35} \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$; diese sind dann den Fetten ähnlich. Die Fette sind Ester der Fettsäuren (s. Seite 25). Die Anfangsglieder sind flüssig und stärkere Säuren als die unlöslichen Endglieder.

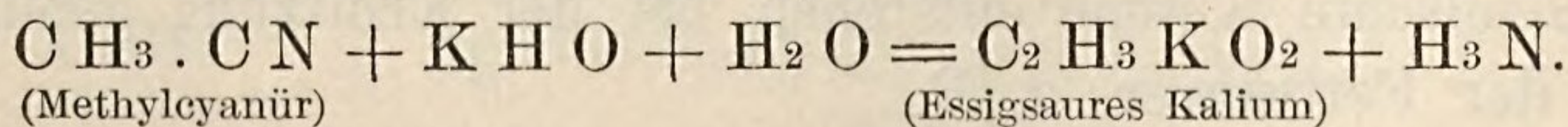
Künstlich erhält man die Fettsäuren im Laboratorium durch Oxydation primärer Alkohole und Aldehyde (s. Seite 40 u. 41), ferner Salze derselben durch Einwirkung von CO auf die Alkoholate (s. Seite 15) bei 200°, z. B.



oder von CO₂ auf Metallalkyle, z. B.



Die Cyanverbindungen der Alkyle geben mit Kalilauge gekocht fettsaures Kali und H₃N, z. B.



Die **Halogenverbindungen** der Alkyle entstehen durch direkte Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe

der Methanreihe, besonders im Sonnenlicht, durch Substitution von H; so gibt z. B. Methan, C H_4 , mit Cl Methylchlorür, $\text{C H}_3 \text{Cl}$, zum Unterschiede von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche direkt die Halogene aufnehmen, z. B. Äthylen, $\text{C}_2 \text{H}_4$, gibt mit 2 Cl Äthylenchlorür $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2$ ohne Austritt von H.

Am bequemsten erhält man die Halogenverbindungen der Alkyle durch Einwirkung der Halogensäuren auf die Alkohole; so gibt z. B. Methylalkohol, $\text{C H}_3 \cdot \text{O H}$ beim Kochen mit Kochsalz und Schwefelsäure Methylchlorür, $\text{C H}_3 \cdot \text{Cl}$; denn $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{H Cl} = \text{C H}_3 \cdot \text{Cl} + \text{H}_2 \text{O}$. Ebenso geben die Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen bei Einwirkung auf Alkohole Halogenverbindungen, z. B. Äthylalkohol, $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O H}$, gibt mit P J_5 Äthyljodür, $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{J}$, nach der Gleichung $5 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O H} + \text{P J}_5 = 5 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{J} + \text{H}_3 \text{P O}_4 + \text{H}_2 \text{O}$.

Die Halogenverbindungen der Alkyle sind meist unlösliche Flüssigkeiten von stark ätherischem Geruch. Dieselben werden durch H im status nascens in die Kohlenwasserstoffe verwandelt; so liefert Äthyljodür, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J}$, mit Zinn durch Entwicklung von H Äthan, C_2H_6 .

Die **Nitroverbindungen** enthalten die einwertige Gruppe N O_2 , wobei H-Atome der Kohlenwasserstoffe durch N O_2 ersetzt werden, z. B. C H_4 , $\text{C H}_3 \cdot \text{N O}_2$, $\text{C H (N O}_2)_3$, $\text{C (N O}_2)_4$.
(Methan) (Nitromethan) (Trinitromethan) (Tetranitromethan)

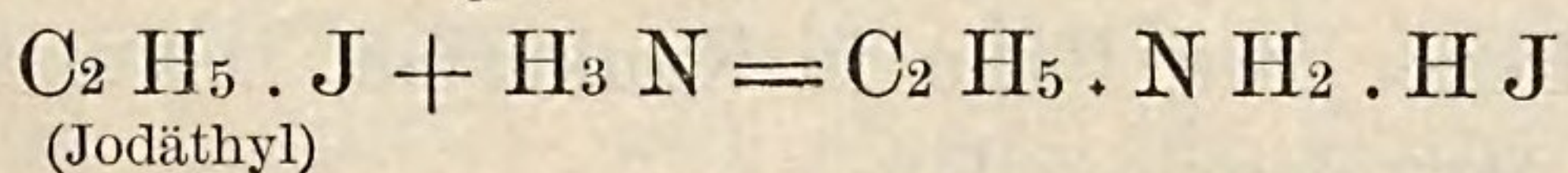
Dieselben entstehen bei der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure, zweckmässig unter Zusatz von Schwefelsäure, auf Kohlenwasserstoffe; ferner bilden sich die Mononitroverbindungen der Methanreihe durch Erhitzen der Jodalkyle mit Silbernitrit, z. B.

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{AgNO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 + \text{AgJ}.$$

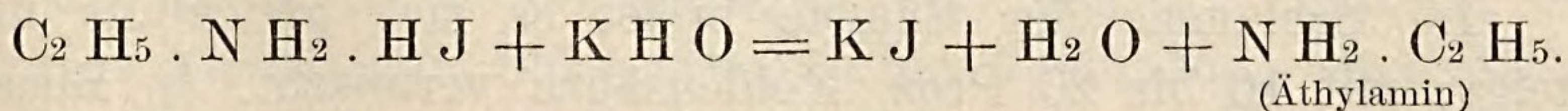
(Jodäthyl) (Nitroäthan)

Diese letzteren werden durch H im status nascens in Amine verwandelt, z. B. Nitroäthan in Äthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N H}_2$; sie sind in H_2O unlösliche, destillierbare Flüssigkeiten.

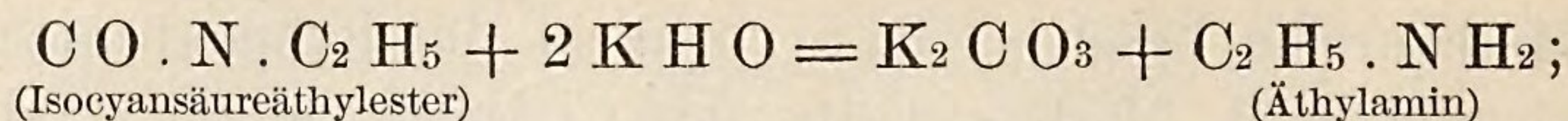
Die **Amine** (s. Seite 19) entstehen durch Einwirkung von H_3N auf die Halogenverbindungen der Alkyle und nachherige Destillation mit Kalilauge, z. B.



und dann



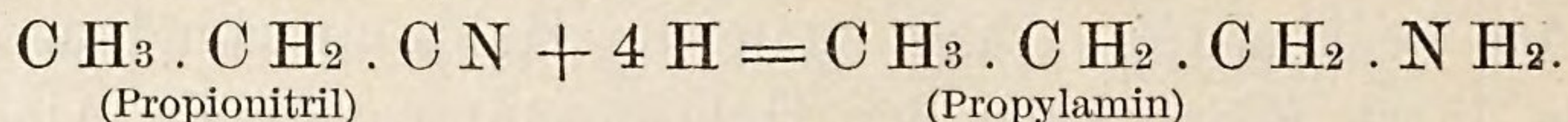
Ferner durch Zersetzung der Ester der Isocyansäure mit Kalilauge, z. B.



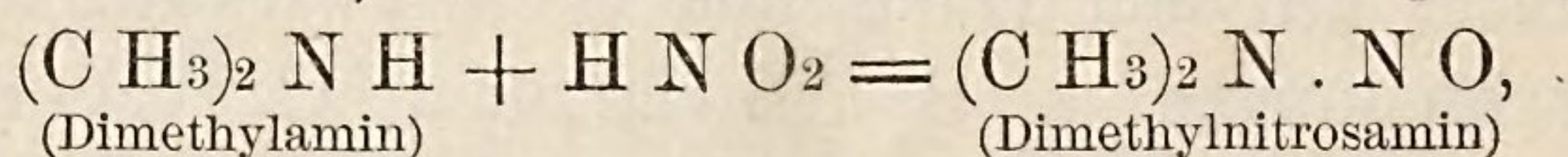
sowie durch Einwirkung von H im status nascens auf die Nitroverbindungen, z. B. $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{N O}_2 + 6 \text{H} = \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{N H}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$,

(Nitroäthan) (Äthylamin)

oder auf die Nitrile, z. B.

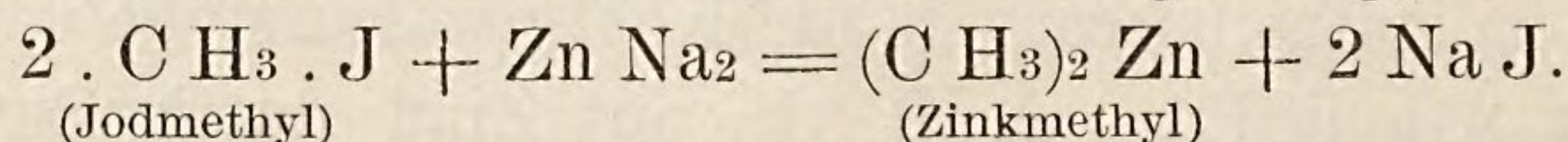


Die Amine, und besonders die tertiären, sind starke Basen, die mit Säuren Salze bilden und dem $\text{H}_3 \text{N}$ ähnlich sich verhalten. Die primären Amine werden durch salpetrige Säure in Alkohole verwandelt, die sekundären in Nitrosoamine, z. B.



und die tertiären gar nicht verändert.

Die **Organometalle** sind Verbindungen der Alkyle mit Metallen; sie entstehen durch Behandeln der Brom- und Jodalkyle mit Metallen oder deren Natriumlegierung, z. B.



Die gesättigten Verbindungen sind flüchtige Flüssigkeiten; sie haben sehr grosse Affinität zu O und zersetzen $\text{H}_2 \text{O}$ stürmisch.

Die Verbindungen des Methyls C H_3 .

Methan C H_4 oder $\text{C H}_3 \cdot \text{H}$. Dieser Kohlenwasserstoff führt auch die Namen: Sumpfgas, Grubengas, leichter Kohlenwasserstoff und Methylwasserstoff.

Geschichtliches. Schon Plinius erwähnt die brennbaren, luftförmigen Effluven in verschiedenen Gegenden der Erde. Die Brennbarkeit des in Sümpfen sich entwickelnden Gases erkannte 1776 Volta.

Vorkommen. Es findet sich besonders in den Steinkohlengruben, öfters eingeschlossen in den Kohlenflözen, und entweicht dann plötzlich beim Abbau und kann sich an einem offenen Lichte entzünden als feuriger Schwaden oder, mit Luft gemengt, explodieren als schlagendes Wetter. Die Grubengase der Steinkohlenbergwerke enthalten 82 bis 95 Proz. C H_4 . Dem Erdboden entströmen an manchen Stellen brennbare Gase, wie das heilige Feuer von Baku in Kaukasien, sowie aus den Bohrlöchern der Petroleumquellen.

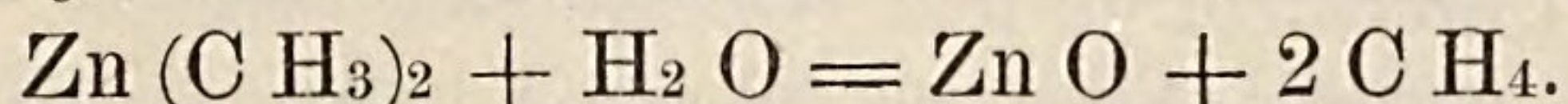
Im Schlamm der Sümpfe bildet es sich gleichfalls und steigt, mit 10 bis 20 Proz. Kohlensäure vermischt, in Blasen an die Oberfläche.

Auch von den bei der trockenen Destillation organischer

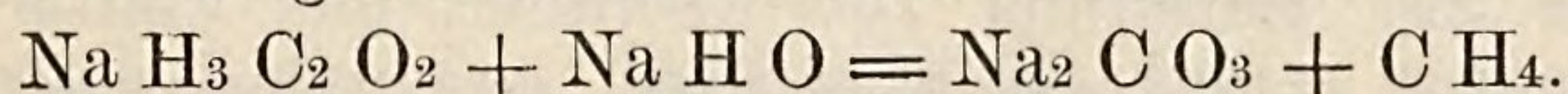
Stoffe erhaltenen brennbaren Gasen bildet es einen wesentlichen Bestandteil.

So enthält das Steinkohlenleuchtgas 30—50 Proz., das Holzgas 20 bis 30 Proz. C H_4 , und zwar desto grössere Mengen, je höher die Temperatur der Destillation war.

Darstellung. Rein erhält man es durch Zersetzung von Zinkmethyl durch Wasser.



Am leichtesten, aber nicht völlig rein, erhält man es durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit Natron.



Letzteres wird durch konz. Schwefelsäure geleitet, und ist dann noch mit etwa 8 Proz. Wasserstoff verunreinigt.

Eigenschaften. C H_4 ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, von 0,55 spez. G. Bei 7° konnte es durch einen Druck von 180 Atm. bei plötzlicher Expansion als Flüssigkeit erhalten werden. Es ist ein brennbares Gas und verbrennt mit wenig leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure, $\text{C H}_4 + 4 \text{O} = 2 \text{H}_2 \text{O} + \text{C O}_2$; wobei 1 Vol. C H_4 zur Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff nötig hat. In diesem Verhältnis mit Sauerstoff gemengt, entsteht beim Entzünden die heftigste Explosion.

Explosionsfähig sind Gemenge, bei welchen auf 1 Vol. C H_4 zwischen 0,88 bis 10,11 Vol. Sauerstoff, oder zwischen 7 bis 15 Vol. atm. Luft treffen.

In den Steinkohlengruben heissen explosionsfähige Gemenge von C H_4 mit atm. Luft schlagende Wetter.

Ein Gemeng von C H_4 mit Sauerstoff entzündet sich bei etwa 650° , mit atm. Luft bei 790° .

Methylalkohol $\text{C H}_3 \cdot \text{O H}$. Dieser Alkohol führt auch den Namen Holzgeist.

Gewonnen wird er aus dem wässerigen Teil der Produkte der trockenen Destillation des Holzes, worin etwa ein Prozent Holzgeist enthalten ist neben 2 bis $2\frac{1}{2}$ Proz. Essigsäure. Da der Holzgeist schon bei 66° siedet, so kann er daraus zuerst abdestilliert werden, indem man $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$ der Flüssigkeit in der Vorlage kondensiert. Dieses Destillat neutralisiert man mit Kalk und destilliert noch einmal den Holzgeist über Ätzkalk. Zur weiteren Reinigung benützt man den Umstand, dass der Holzgeist mit Chlorcalcium eine Verbindung eingeht, die bei 100° nicht zersetzt wird. Man löst in erwähntem Destillat Chlorcalcium bis zur Sättigung auf und entfernt durch Destil-

lation bei 100° einen Teil der fremden Beimengungen, setzt Wasser zum Rückstand und destilliert nun den Holzgeist ab. Derselbe wird durch gebrannten Kalk entwässert.

Der Methylalkohol ist ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum, das ähnlich wie Weingeist riecht und bei 66° siedet. Derselbe hat 0,8 spez. G.; sein Geschmack ist unangenehm und deshalb wird er zum Denaturieren des Weingeistes benützt, um letzteren als Getränke unbrauchbar zu machen. Er brennt mit nicht leuchtender, blauer Flamme; Harze werden von ihm gelöst, weshalb er zur Bereitung von Firnissen und Polituren dient. Ferner werden organische Farbstoffe aus seinen Derivaten gewonnen, weshalb auch Chlormethyl im grossen hergestellt wird, das zur Bereitung von Dimethylanilin, Methylgrün, Methylviolett u. s. w. dient.

Mit Alkalimetallen bildet der Methylalkohol die *Alkoholate*, wie $\text{C H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Na}$, Natriummethylat.

Chlormethyl $\text{C H}_3 \text{ Cl}$. Es wird im grossen aus Trimethylamin der Rübenmelasse, resp. aus dem salzsauren Trimethylamin $\text{N}(\text{C H}_3)_3 \cdot \text{H Cl}$ gewonnen, welches bei 260° in Ammoniak, Trimethylamin und Chlormethyl zerfällt, welche Gase durch Salzsäure geleitet werden, so dass die zwei ersteren absorbiert werden, während letzteres durch Einpumpen in starke Metallgefässe kondensiert wird. (Diese Gefässe fassen bis zu 200 kg.) Es entsteht ferner bei Destillation von Holzgeist mit Kochsalz und Schwefelsäure.

Das Chlormethyl ist ein Gas, welches bei -23° flüssig wird, ebenso bei 0° durch $2\frac{1}{2}$ Atmosphärendruck. Es besitzt einen angenehm ätherischen Geruch. Anwendung erleidet dasselbe zur Herstellung organischer Farbstoffe, wie bei Methylalkohol erwähnt wurde, sowie seiner Flüchtigkeit halber zur Eisgewinnung.

Brommethyl $\text{C H}_3 \cdot \text{Br}$. Entsteht aus Methylalkohol und Bromphosphor als ein schweres, farbloses Liquidum, das bei $4\frac{1}{2}^{\circ}$ siedet.

Jodmethyl $\text{C H}_3 \cdot \text{J}$. Entsteht bei Destillation von Methylalkohol mit Jod und Phosphor als ein schweres, farbloses Liquidum, das bei 44° siedet.

Chloroform C H Cl_3 , Trichlormethan oder Formylchlorid, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chlormethyl oder auf Methan. Gewonnen wird es, indem man zu Chlorkalk und

Wasser bei 70° Weingeist zuzufügen, wobei das bei 61° siedende Chloroform überdestilliert. Auch durch Zersetzung von Chloral, $\text{C Cl}_3 \cdot \text{C H O}$, durch Kalilauge wird Chloroform dargestellt. Es ist eine Flüssigkeit von süßlichem Geschmack und Geruch, unlöslich in Wasser, von 1,52 spez. G. und siedet bei 61° . Es dient bei chirurgischen Operationen zur Hervorbringung von Gefühllosigkeit. Beim Aufbewahren kann es Zersetzung erleiden, unter Freiwerden von H Cl , so dass es dann an der Luft raucht. Es ist ein gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, Alkaloide, P, S, J u. s. w.

Bromoform, C H Br_3 , wird erhalten, indem man zu einer Lösung von Ätzkali in Holzgeist Brom bis zur Gelbfärbung zuzufügt und die am Boden befindliche Flüssigkeit destilliert. Es ist eine schwere Flüssigkeit, die bei 152° siedet.

Jodoform, C H J_3 , wird erhalten, indem man in eine gegen 80° warme Lösung von Soda in Wasser und Weingeist Jod hinzusetzt; das ausgeschiedene Jodoform wird abfiltriert. Aus dem Filtrat kann man durch Zusatz von Soda und Weingeist und Einleiten von Chlor eine weitere Menge von Jodoform gewinnen.

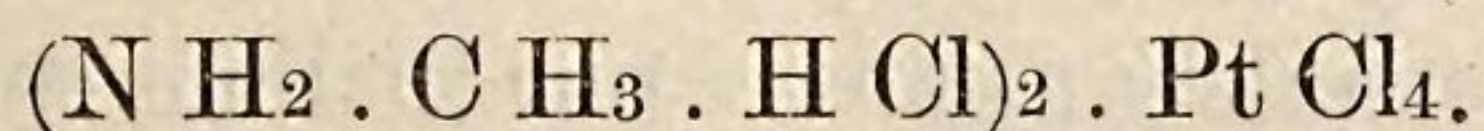
Es bildet gelbe, wie Safran riechende Blättchen, schmilzt bei 120° und kann mit Wasserdämpfen destilliert werden. Jodoform findet medizinische Anwendung.

Cyanmethyl oder Acetonitril $\text{C H}_3 \cdot \text{C N}$. Es entsteht beim Erhitzen von essigsaurem Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid, oder durch Destillation von Cyankalium mit methylätherschwefelsaurem Kalium, $\text{C H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{S O}_3 \cdot \text{K}$. Das Acetonitril ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 81° siedet.

Das damit isomere Methylcarbylamin oder Isocyanmethyl entsteht durch Einwirkung von Cyansilber auf Jodmethyl als farblose Flüssigkeit von unerträglichem Geruch, die bei 59° siedet.

Methylamin, $\text{C H}_3 \cdot \text{N H}_2$, bildet sich durch Erhitzen von Jodmethyl mit $\text{H}_3 \text{N}$ und Erwärmen mit Natronlauge. Zweckmässiger erhält man es durch Erwärmen von Acetbromamid, $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{N H Br}$, mit starker Kalilauge.

Es ist ein ammoniakalisch riechendes Gas, das unter 0° sich verdichtet, in Wasser sehr leicht löslich ist, noch leichter als $\text{H}_3 \text{N}$, und alkalisch reagiert. Die Salze sind ähnlich den Ammoniaksalzen. Mit Platinchlorid entsteht



Das Dimethylamin $(\text{C H}_3)_2 \text{N H}$ hat untergeordnete Bedeutung.

Trimethylamin $(\text{C H}_3)_3 \text{N}$. Es findet sich in vielen Pflanzen, wie in den Runkelrüben, in der Häringslake, im Guano u. s. w. Es wird im grossen gewonnen aus dem Nebenprodukt der Zuckerfabrikation, der Schlempe, d. i. aus vergorener Rübenmelasse. Die Schlempe wird eingedampft und in eisernen Retorten der trockenen Destillation unterworfen. Das Kondensationswasser neutralisiert man mit Schwefelsäure, wobei schwefelsaures Ammonium auskrystallisiert und schwefelsaures Trimethylamin in der Mutterlauge bleibt, woraus es durch stärkere Basen freigemacht werden kann.

Es ist eine bei 9° siedende Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, leicht löslich in $\text{H}_2 \text{O}$ und stark alkalisch reagierend.

Arsenverbindungen des Methyls.

Arsentrimethyl $\text{As}(\text{C H}_3)_3$ entsteht durch Erhitzen von Jodmethyl mit Arsen und Natrium als farblose Flüssigkeit, die bei 120° siedet. Die einwertige Gruppe $\text{As}(\text{C H}_3)_2$, Dimethylarsen, bildet mit Cl , O u. s. w. übelriechende Verbindungen, welche ihren Namen von $\kappa\alpha\kappa\acute{o}\varsigma$, übel, und $\acute{o}\zeta\epsilon\iota\nu$, riechen führen. Erhitzt man essigsaures Kalium mit arseniger Säure, so destilliert eine Flüssigkeit über, welche Kakodyloxyd, $\begin{matrix} \text{As}(\text{C H}_3)_2 \\ \text{As}(\text{C H}_3)_2 \end{matrix} > \text{O}$, heisst.

Dasselbe bildet eine widrig riechende Flüssigkeit, die bei 150° siedet, äusserst giftig ist und durch gemässigte Oxydation Kakodylsäure, $\text{As}(\text{C H}_3)_2 \text{O} \cdot \text{O H}$, bildet. Letztere krystallisiert in rhombischen Säulen. Durch Erhitzen mit Zinn oder Zink bildet Kakodyloxyd das Kakodyl, $\text{As}_2(\text{C H}_3)_4$, eine stark riechende Flüssigkeit, die bei 170° siedet und an der Luft selbstentzündlich ist.

Methylphosphine.

Das Methylphosphin, $\text{C H}_3 \cdot \text{P H}_2$, bildet sich aus Jodphosphonium, Jodmethyl und Zinkoxyd bei 150° durch Behandeln des Produkts mit Wasser, wodurch dieses furchtbar riechende Gas frei wird, während der Rückstand mit Alkali Dimethylphosphin $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{P H}$ liefert als eine selbstentzündliche, bei 25° siedende Flüssigkeit. Das Trimethylphosphin, $(\text{C H}_3)_3 \text{P}$, entsteht aus Zinkmethyl und P Cl_3 als eine bei 41° siedende, leicht entzündliche Flüssigkeit, welche eine starke Base ist.

Metallverbindungen des Methyls. Das **Z i n k m e t h y l**, $(\text{C H}_3)_2 \text{Zn}$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Zinkfeile bei 100° als eine farblose, bei 46° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die sich an der Luft entzündet und Wasser stürmisch zersetzt unter Freiwerden von C H_4 . Das **Q u e c k s i l b e r m e t h y l** $(\text{C H}_3)_2 \text{Hg}$ entsteht aus Methylquecksilberjodid (erhaltbar aus Quecksilber und Jodmethyl im Sonnenlicht) durch Destillation mit Cyankalium, sowie aus Na-

triumamalgam, Jodmethyl und Essigäther. Es ist eine äusserst giftige, bei 95° siedende Flüssigkeit.

Methylschwefelsäure $\text{S O}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C H}_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$. Bildet sich beim Vermischen von Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure unter starker Wärmeentwicklung. Rein erhält man sie aus ihrem Barytsalz. Sie ist eine ölige Flüssigkeit, die sich sehr leicht zersetzt und mit Basen meist lösliche und krystallisierbare Salze bildet, wie das Baryt-, Kalk- und Bleisalz.

Methyläther $\begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ \diagup \\ \text{C H}_3 \end{smallmatrix} > \text{O}$. Derselbe ist metamer mit Äthylalkohol. Man erhält ihn durch Destillation von Methylalkohol mit englischer Schwefelsäure bei 125° als ein ätherisch riechendes Gas, das bei -36° sich in eine Flüssigkeit verwandelt; ebenso bei 0° durch einen Druck von $2\frac{1}{2}$ Atm. Er findet Anwendung zur Eisbereitung.

Methylaldehyd $\text{H} \cdot \text{C H O}$. Er ist nur in wässriger Lösung oder als Dampf bekannt und bildet sich bei der Oxydation der Methylalkoholdämpfe durch Luft mittels heisser Platinspirale. Auch unter den Produkten der trockenen Destillation des ameisensauren Kalks findet sich derselbe. Die Lösung desselben besitzt einen stechenden Geruch und reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Bildung von Ameisensäure. (Isomer mit demselben ist Paramethylaldehyd $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_3$ oder Trioxy-methylen $(\text{C H}_2 \cdot \text{O})_3$). Der Methylaldehyd scheint bei den Assimilationsvorgängen in den Pflanzenzellen eine wichtige Rolle zu spielen; er ist das einfachste Reduktionsprodukt der Kohlensäure, denn $\text{H}_2 \text{C O}_3 - 2 \text{O} = \text{H} \cdot \text{C H O}$, und durch Polymerisation desselben können sich die Kohlenhydrate (s. Seite 24) von ihm einfach ableiten.

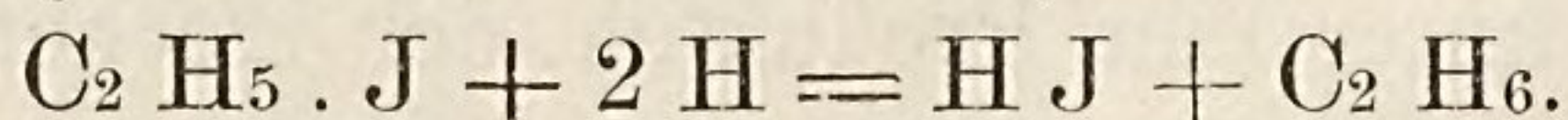
Ameisensäure $\text{H} \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$. Dieselbe findet sich in den Ameisen fertig gebildet und wurde bereits 1670 durch Destillation der Ameisen gewonnen. Sie findet sich ferner in manchen Raupen, in den Brennesseln, im Kieferreisig u. s. w. Gewonnen wird dieselbe durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100° , bis keine Kohlensäure mehr sich entwickelt; die so gebildete Ameisensäure wird dann mit Wasserdampf abdestilliert. Die Oxalsäure zersetzt sich bei Gegenwart von Glycerin nach der Gleichung $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4 = \text{H} \cdot \text{C O} \cdot \text{O H} + \text{C O}_2$. Theoretisch interessant ist die direkte Bildung von Ameisensäure

aus C O , sowie aus C O_2 ; durch Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit C O nach der Gleichung $\text{C O} + \text{K H O} = \text{H C O} \cdot \text{O K}$, sowie durch Einwirkung von K auf C O_2 und $\text{H}_2 \text{ O}$ nach der Gleichung: $\text{C O}_2 + 2 \text{ K} + \text{H}_2 \text{ O} = \text{H C O} \cdot \text{O K} + \text{K H O}$.

Die Ameisensäure ist eine stark riechende, farblose Flüssigkeit von 1,22 spez. G., die bei etwa 100° siedet und bei 0° fest wird als glänzende Blättchen. In Wasser ist sie löslich und erzeugt auf die Haut gebracht Blasen mit unerträglichen Schmerzen. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure zerfällt sie in C O und $\text{H}_2 \text{ O}$, durch Oxydationsmittel in C O_2 und $\text{H}_2 \text{ O}$. Die Ameisensäure ist eine einbasische Säure, welche meist leicht lösliche Salze bildet, während das Blei- sowie das Quecksilbersalz schwer löslich sind.

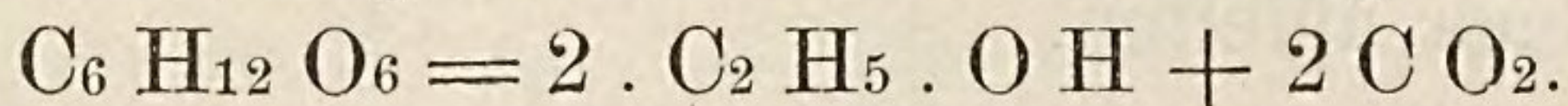
Die Verbindungen des Äthyls $\text{C}_2 \text{ H}_5$.

Äthan, $\text{C}_2 \text{ H}_6$ oder $\text{C}_2 \text{ H}_5 \cdot \text{H}$, Dimethyl oder Äthylwasserstoff. Es kann gewonnen werden aus Zinkäthyl und Wasser nach der Gleichung $(\text{C}_2 \text{ H}_5)_2 \text{ Zn} + 2 \text{ H}_2 \text{ O} = \text{Zn H}_2 \text{ O}_2 + 2 \text{ C}_2 \text{ H}_6$, oder aus Jodäthyl mit Zn und H Cl ; denn



Es ist ein geruchloses Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt und bei 4° durch 46 Atmosphärendruck sich verdichtet.

Äthylalkohol $\text{C}_2 \text{ H}_5 \cdot \text{O H}$. Derselbe heisst auch Weingeist, Spiritus oder Alkohol und wurde bereits im 8. Jahrhundert durch Abdestillieren aus dem Wein durch Marcus Graecus erhalten. Der Weingeist wird gewonnen durch Gärung von Traubenzucker (s. Seite 24), welche unter dem Einfluss von Hefenpilzen vor sich geht nach der Gleichung



Ausserdem treten auf bei der Gärung in geringeren Mengen andere Alkohole, wie besonders Amylalkohol $\text{C}_5 \text{ H}_{11} \cdot \text{O H}$, der Hauptbestandteil des sogen. Fuselöls, ferner Glycerin, Bernsteinsäure und verschiedene Ester. So bildet sich bei der Gärung des Traubensaftes (des Mostes) als alkoholisches Getränk der Wein, und der Bierwürze (Dextrin und Zucker enthaltend) das Bier.

Zur Alkoholgewinnung dient im grossen nicht Zucker, sondern die Kartoffelstärke, welche durch das in der gekeimten Gerste vorhandene Ferment, Diastase, bei Gegenwart von $\text{H}_2 \text{ O}$ und bei geeigneter Temperatur in eine Zuckerart übergeht,

welche durch Hefe in Gärung versetzt wird. Aus der gegorenen Masse wird der bei 78° siedende Alkohol abdestilliert, wodurch man in einfachen Destillierapparaten einen sehr viel Wasser enthaltenden Alkohol erhalten würde. Die Spiritusfabriken enthalten zur Destillation solche Apparate, welche derart eingerichtet sind, dass in dem aufsteigenden Teil die Temperatur nur auf dem Siedepunkt des Alkohols (78°) gehalten wird, so dass die mitgegangenen Wasserdämpfe sich kondensieren und wieder zurückfliessen, während die Alkoholdämpfe im absteigenden Kühler sich verdichten. Dadurch ist es möglich, sofort einen selbst 92 prozentigen Alkohol zu gewinnen. Zur Entfernung des schon erwähnten, übelriechenden Fuselöls dient frische Holzkohle, wobei man den Alkohol durch hohe Kohlenschichten filtriert.

Um völlig wasserfreien oder absoluten Alkohol zu gewinnen, versetzt man einen 90prozentigen Alkohol mit gebranntem Kalk und destilliert nach einiger Zeit den Alkohol ab. Dieser fast absolute Alkohol wird mit entwässertem Kupfervitriol versetzt, um die letzte Spur von Wasser zu entfernen, wobei sich der weisse wasserfreie Kupfervitriol durch Wasseraufnahme etwas blau färbt.

Der Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit von 0,8 spez. G., siedet bei 78° und wird bei -100° noch nicht, sondern erst bei -130° fest. Er ist mit Wasser unter Kontraktion mischbar. Obgleich er nicht direkt giftig ist, so bewirkt doch starker Alkohol den Tod, indem er infolge von Wasseranziehung die Organe austrocknet. Darauf beruht auch seine Verwendung zum Konservieren anatomischer Präparate u. s. w. Er verbrennt mit bläulicher Flamme.

Der Gehalt an absolutem Alkohol im Spiritus lässt sich durch das Areometer bestimmen, indem bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$

100prozentiger Alkohol das spez. G. 0,79 besitzt,

95	„	„	„	„	„	0,81	„
90	„	„	„	„	„	0,83	„
85	„	„	„	„	„	0,85	„
80	„	„	„	„	„	0,86	„

Der Alkohol erleidet vielfache Anwendung; ausser als Brennmaterial in den Spirituslampen dient er zur Darstellung von Tinkturen und Extrakten, da er ein Lösungsmittel für viele in Wasser un- oder schwerlösliche Stoffe ist; die Harz-

lösungen nennt man Lack. Er bildet den Ausgangspunkt zur Gewinnung der meisten Äthylverbindungen.

In den geistigen Getränken findet er sich in verschiedenen Mengen; so enthalten gewöhnliches Schenkbier 3—5, die schweren Biere 5—8 $\frac{1}{2}$ Proz., die leichten Weine 8—10, die schweren Südweine bis 24 Proz., die Branntweine gegen 30 und Arak, Rum u. s. w. über 30 Proz. Alkohol. Die durch Destillation gewonnenen nennt man g e b r a n n t e W a s s e r, wie den Branntwein, den Arak, den Rum u. s. w. Davon sind zu unterscheiden die nicht destillierten gegorenen Getränke, wie namentlich Bier und Wein.

Bier. Das Getreide wird dazu zunächst in „Malz“ verwandelt, mit welchem Namen man das gekeimte Getreide bezeichnet. Durch den Keimungsprozess wird aus den N-haltigen Bestandteilen des Getreides zunächst die „Diastase“ gebildet, welche die Umwandlung des Stärkmehls des Getreides in Dextrin (s. Seite 24) und eine gärungsfähige Zuckerart bewirkt. Die Gerste wird hiezu zuerst mit Wasser eingeweicht, wodurch nicht nur die nötige Feuchtigkeit erzielt wird, sondern auch unangenehm schmeckende Bestandteile entzogen werden. Die Keimung erfolgt auf der Malztenne, wobei die Temperatur auf 25—27° steigt; die Wurzelkeime sollen 1 $\frac{1}{3}$ —1 $\frac{1}{2}$ mal so lang als das Korn selbst gewachsen sein. Der Keimprozess dieses Grünmalzes wird unterbrochen durch das Darren oder Dörren. Zunächst kommt das Grünmalz auf die obere Darre, oder es wird in den kleineren Brauereien auf dem sog. „Schwellboden“ zunächst an der Luft getrocknet (Luftmalz). Beim Darren wird schliesslich eine Temperatur von 60—100° eingehalten, durch welche Temperatur die Wirksamkeit der Diastase noch nicht zerstört wird. Durch das Darren bilden sich Röstprodukte, die das Bier angenehm schmeckend durch Röstaroma machen. Aus dem von den Wurzelkeimen befreiten und geschroteten Darrmalz wird durch den Maischprozess die „Würze“ bereitet. Durch Wasser von 50—75° wird unter dem Einfluss der Diastase das Stärkmehl in Dextrin und Stärkezucker verwandelt. Die Würze enthält ausserdem noch weitere Extraktivstoffe, sowie Eiweiss- oder Proteinkörper. Durch Sieden unter Zusatz von Hopfen werden dieselben gefällt, die Diastase zerstört und Bitterstoffe und Aroma aus dem Hopfen aufgenommen, wodurch das Bier haltbar wird. Die gekochte Würze muss nun rasch abgekühlt werden; darauf wird sie in die Gärbottiche gebracht unter Zusatz von Hefe bei 6—8° bei Untergärung oder bei 12—15° bei Obergärung. Durch die höhere Temperatur bei der Gärung tritt C O₂ rasch und in grossen Blasen auf, so dass die aus den Eiweissstoffen gebildete Hefe nach oben gerissen wird (Obergärung), während bei der niederen Temperatur eine langsame Gärung unter Entwicklung kleiner Bläschen von C O₂ eintritt, so dass sich die Hefe am Boden ablagert (Untergärung). Diese Hauptgärung verläuft bei Untergärung in einer Woche, bei Obergärung in zwei Tagen; durch erstere entsteht haltbareres Bier als durch letz-

tere. Darauf kommt das Bier (Jungbier) auf Fässer, in welchen die Nachgärung erfolgt unter Ausscheidung von Hefe und Bildung von CO_2 .

In Bayern werden aus 100 Hektoliter Malz (= 45 Kilg. bei geringwertigem und = 53 Kilg. bei vorzüglichem) bis $2\frac{1}{2}$ (selten 3) Hektoliter Schenkbier bereitet. Für Lagerbier liefert ein Zentner vorzügliches Malz 2, geringwertiges gegen 1,8 Hektoliter.

Der beim Eindampfen des Bieres bleibende Rückstand heisst Extrakt und beträgt bei Schenkbieren 3—4, bei Lagerbieren 4—6 und bei einzelnen substanziösen Bieren bis über 9 Proz.

Bei der Gärung der Würze vermindert sich das spez. Gewicht; diese Verminderung heisst die scheinbare Attenuation. Hatte z. B. die Würze 12 Proz. und nach der Gärung 5 Proz. am Saccharometer angezeigt, so beträgt dieselbe 7 Grade. Dividiert man diese Zahl durch die Zahl der Grade vor der Gärung, also in diesem Beispiel durch 12, so erhält man den scheinbaren Vergärungsgrad, also $\frac{7}{12} = 0,58$. Es sind somit von je 1 Malzextrakt 0,58 Teile bei der Gärung scheinbar zersetzt worden.

Wein. Derselbe entsteht durch Vergärung des Saftes der reifen Trauben; lässt man die Schalen der roten Beeren mit gären, so geht der rote Farbstoff derselben mit herben Gerbstoffen in Lösung. Der Traubensaft wird nicht mit Hefe versetzt; dieselbe bildet sich beim Stehen desselben an der Luft aus den N-haltigen Bestandteilen. Der mit den Trestern (Schalen) gegorene Wein enthält mehr Gerbsäure und Farbstoffe, wird eher trinkbar und haltbarer als der ohne Trestern vergorene. Aus 100 Trauben erhält man 60—70 Teile Most. Zur Gärung ist genügender Luftzutritt nötig, nach 4—5 Tagen befindet sich der Most in voller Gärung. Darauf füllt man denselben in Fässer, worin die Nachgärung erfolgt. Beim Lagern des Weins veredelt sich derselbe, wobei der Alkoholgehalt auf Kosten des Zuckergehalts abnimmt, jedoch ohne dass letzterer verschwindet.

Der Schaumwein (Champagner) wird erhalten, indem man bei der Nachgärung Zucker zusetzt und die Flasche verkorkt, wodurch ein Druck von $4\frac{1}{2}$ —6 Atmosphären entsteht.

Unter petiotisiertem Wein versteht man solchen, der durch Vergärung von Zuckerwasser mit Weintrestern erhalten wurde. Der Most aus geringwertigen Trauben wird oft dem Chaptalisieren unterworfen, d. h. durch Zusatz von Zucker nach der Neutralisation der Säure mit CaCO_3 der Alkoholgehalt bei der Gärung vermehrt. Unter Gallisieren versteht man die künstliche Herstellung eines normalen Mostes aus zu sauren Trauben durch Verdünnung mit Wasser und Zusatz von Traubenzucker; dieser Most soll enthalten 24 Proz. Zucker, 0,6 Proz. freie Säure und 75,4 Proz. Wasser. Unter Scheelisieren versteht man Zusatz von 1—3 Proz. Glycerin.

Die sogen. Blume des Weins, welche besonders Rheinweine zeigen, rührt her von Gemengen von Äthyläthern verschiedener fetter Säuren, von der Capronsäure beginnend.

Chloräthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Cl}$, oder Monochloräthan, bildet sich beim Sieden von Alkohol und starker Salzsäure als ein farb-

loses, schwach ätherisch riechendes Gas, das sich als eine bei 12° siedende Flüssigkeit kondensieren lässt. Es brennt mit leuchtender, grüner Flamme. Mit Kalilauge erwärmt bildet es Äthylalkohol.

Bromäthyl, $C_2 H_5 . Cl$, entsteht bei Einwirkung von Brom und Phosphor auf Alkohol und nachheriger Destillation als eine bei 39° siedende, schwere Flüssigkeit.

Jodäthyl, $C_2 H_5 . J$, entsteht ähnlich wie Bromäthyl; es ist eine schwere, bei 72° siedende, farblose Flüssigkeit.

Cyanäthyl, $C_2 H_5 . C N$. Wie bei Cyanmethyl zwei isomere Verbindungen existieren, so auch bei Cyanäthyl.

Die eine ist Propionitril; dieses entsteht durch Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kalium (neben dem isomeren Äthylcarbylamin) als farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, die bei 98° siedet. Mit Alkalien gekocht liefert es Propionsäure und $H_3 N$.

Die andere ist Äthylcarbylamin oder Isocyanäthyl, und entsteht bei Einwirkung von Cyansilber auf Jodäthyl als farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 79° siedet und einen widrigen, durchdringenden Geruch besitzt.

Äthylamin, $C_2 H_5 . N H_2$, wird erhalten durch Erhitzen von Cyansäureäthylester mit Kalilauge, oder aus Bromäthyl und $H_3 N$, als eine bei 18° siedende Flüssigkeit, die in Wasser löslich ist und aus den Ammoniumsalzen $H_3 N$ frei macht. Es ist sehr ähnlich im chemischen Verhalten mit Methylamin und bildet mit $Pt Cl_4$ das analoge Doppelsalz.

Das **Diäthylamin**, $(C_2 H_5)_2 N H$, entsteht durch Einwirkung von Äthylamin auf Bromäthyl und Zersetzung mit Kalilauge als ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, die bei 57° siedet.

Das **Triäthylamin**, $(C_2 H_5)_3 N$, entsteht durch Einwirkung von Diäthylamin auf Bromäthyl und Zersetzung mit Kalilauge als eine angenehm ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, die bei 91° siedet und auf Wasser schwimmt.

Arsen-, Phosphor-, Bor- und Siliciumverbindungen des Äthyls.

Jodäthyl und Arsennatrium geben sowohl $(C_2 H_5)_4 As_2$, das Äthylkakodyl, als auch Triäthylarsen $(C_2 H_5)_3 As$.

Die erstere Verbindung ist eine knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 190° siedet und an der Luft nicht entzündlich ist, während die zweite

eine an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit von unerträglichem Geruch bildet, die bei 140° siedet.

Äthylphosphin, $(C_2 H_5) P H_2$, bildet sich ähnlich wie Methylphosphin (s. Seite 48) als eine bei 25° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft energisch oxydiert. Diäthylphosphin $(C_2 H_5)_2 P H$ siedet bei 85° . Triäthylphosphin $(C_2 H_5)_3 P$ siedet bei 127° und hat einen betäubenden Geruch.

Boräthyl, $(C_2 H_5)_3 B$, bildet sich aus Borsäureäther und Zinkäthyl als leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 95° siedet und an der Luft mit grüner, russender Flamme verbrennt.

Siliciumäthyl, $(C_2 H_5)_4 Si$, bildet sich aus Kieselsäureäther und Zinkäthyl als eine bei 153° siedende Flüssigkeit.

Metallverbindungen des Äthyls.

Das Zinkäthyl $(C_2 H_5)_2 Zn$ wird analog wie Zinkmethyl erhalten als eine an der Luft selbstentzündliche, bei 118° siedende Flüssigkeit. Mit Natrium bildet es teilweise Natriumäthyl $C_2 H_5 Na$, das durch CO_2 in propionsaures Natron $C_2 H_5 . CO . ONa$ übergeht. Diäthylzinn, $(C_2 H_5)_2 Sn$, und Triäthylzinn, $(C_2 H_5)_3 Sn$, bilden sich aus Jodäthyl und Zinnnatrium; ersteres ist eine in Alkohol lösliche, letzteres eine darin unlösliche Flüssigkeit; das Tetraäthylzinn, $(C_2 H_5)_4 Sn$, entsteht durch Destillation von $Sn Cl_4$ mit Zinkäthyl als eine bei 181° siedende Flüssigkeit. Die beiden ersteren sind ungesättigte Verbindungen und können 2, resp. 1 Atom J aufnehmen. Triäthylblei, $(C_2 H_5)_3 Pb$, entsteht aus Jodäthyl, Blei und Natrium als eine Flüssigkeit von starkem Geruch, die sich mit Cl und J verbindet; das Tetraäthylblei, $(C_2 H_5)_4 Pb$, wird erhalten aus $Pb Cl_2$ und Zinkäthyl als eine geruchlose, bei 200° siedende Flüssigkeit. Triäthylantimon, $(C_2 H_5)_3 Sb$, entsteht aus Jodäthyl, Antimon und Kalium als bei 158° siedende, zwiebelartig riechende Flüssigkeit; es verbrennt in O mit glänzender Flamme. Quecksilberäthyl, $(C_2 H_5)_2 Hg$, entsteht durch Erhitzen von Jodäthyl mit Natriumamalgam und Essigäther und nachherige Destillation mit Kalilauge als bei 159° siedendes Öl. Wismuttriäthyl, $(C_2 H_5)_3 Bi$, bildet sich bei Einwirkung von Jodäthyl auf Wismutkalium als an der Luft entzündliche, unangenehm riechende Flüssigkeit.

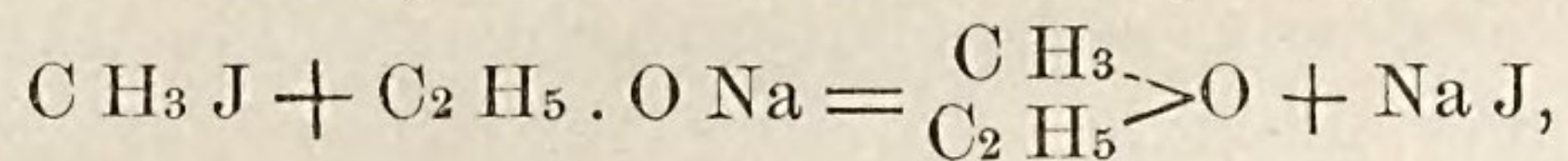
Äthylschwefelsäure, $SO_2 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ C_2 H_5 \\ \diagdown \\ O H \end{smallmatrix}$, oder Ätherschwefelsäure. Dieselbe wird erhalten durch Vermischen von Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure, wodurch das Gemisch fast in das Sieden kommt. Nach dem Erkalten verdünnt man stark mit $H_2 O$, neutralisiert mit Kreide und filtriert den löslichen ätherschwefelsauren Kalk ab.

Alkohol und Schwefelsäure wirken ein nach der Gleichung: $H_2 SO_4 + C_2 H_5 . OH = SO_4 (C_2 H_5) H + H_2 O$. Die aus dem Kalk- oder Barytsalz dargestellte Äthylschwefelsäure ist eine leicht zersetzliche Flüssigkeit, die lösliche Salze (auch mit Ba) bildet.

Äthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{O} \text{C}_2\text{H}_5$, oder Äther. Derselbe wird dargestellt durch Erhitzen eines Gemengs von Schwefelsäure und Alkohol, wodurch sich die eben erwähnte Äthylschwefelsäure bildet. Letztere setzt sich bei 135° mit neuem Alkohol in folgender Weise um: $\text{S O}_4 (\text{C}_2\text{H}_5) \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O H} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{O} + \text{H}_2 \text{S O}_4$. Es wird also nach dieser Gleichung Äther und Schwefelsäure frei; letztere bildet mit neuem Alkohol zunächst Äthylschwefelsäure unter Ausscheidung von H_2O , dann Äther und freie Schwefelsäure, so dass bei 135° nur Wasser und Äther überdestillieren. Mit einer gegebenen Menge Schwefelsäure lässt sich somit viel Alkohol in Äther zersetzen. Der gewonnene rohe Äther wird zur Reinigung mit Natronlauge versetzt und vorsichtig abdestilliert.

Der Äthyläther ist eine flüchtige Flüssigkeit von stark ätherischem Geruch; er ist in Wasser sehr schwer löslich, siedet bei 35° und hat das spez. G. 0,73. Er ist leicht entzündlich; eingeatmet bewirkt sein Dampf Bewusstlosigkeit, weshalb er früher (vor dem Chloroform) unter dem unpassenden Namen: Schwefeläther als Anästhetikum benutzt wurde. Derselbe war bereits im 16. Jahrhundert bekannt.

Gemischte Äther, (s. Seite 15). Den Methyäthyläther, $\text{C H}_3 > \text{O} \text{C}_2\text{H}_5$, erhält man durch Jodmethyl und Natriummethylat (s. Seite 46),



oder durch Erhitzen von Methylschwefelsäure und Äthylalkohol.

Zusammengesetzte Äther oder Ester, (s. Seite 14). Das Äthylnitrit, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{N O}$, oder Salpetrigsäure-Äthylester bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohol als gelbe Flüssigkeit von angenehmem Apfelgeruch, welche bei 16° siedet. Isomer damit ist das Nitroäthan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N O}_2$, welches aus Jodäthyl und Silbernitrit erhalten wird als farblose, ätherische Flüssigkeit, die bei 113° siedet und mit Natron eine weisse Salzmasse, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Na} \cdot \text{N O}_2$, bildet. Das Äthylnitrat, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{N O}_2$, oder Salpetersäure-Äthylester bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol, wenn die Bildung von salpetriger Säure durch Harnstoff verhindert wird (s. Seite 35), als eine bei 86° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen kann Explosion eintreten. Der Schwefligsäure-Äthylester, oder Äthylsulfit, $\text{S O} < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, bildet sich aus Chlorschwefel und Alkohol als eine wie Pfeffermünzöl riechende, bei 161° siedende Flüssigkeit.

Die übrigen Äthylester, wie der Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure, Kohlensäure u. s. w. entstehen entweder durch Einwirkung der Säure auf

Alkohol, oder durch Umsetzung; so gibt Jodäthyl und $\text{Ag}_2\text{C O}_3$ das Äthylkarbonat, oder Si Cl_4 und Alkoholate das Äthylsilikat.

Äthylaldehyd, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H O}$, oder Acetaldehyd. Derselbe wird gewonnen durch Oxydation des Äthylalkohols mit Chromsäure, indem man doppelchromsaures Kali, Alkohol, Schwefelsäure und Wasser einwirken lässt, wobei der bei 22° schon siedende Aldehyd überdestilliert und in der Vorlage durch Eis kondensiert wird. Um daraus den Aldehyd rein zu gewinnen, leitet man in die Lösung desselben in Äther H_3N ein, wodurch festes, krystallinisches Aldehyd-Ammoniak sich ausscheidet. Diese Krystalle werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Aldehyd durch gelinde Wärme abdestilliert.

Er ist eine Flüssigkeit, die bei 22° siedet, zum Husten reizt und in Wasser löslich ist. Das spez. G. desselben ist 0,8. An der Luft oxydiert er sich zu Essigsäure; Silbersalze reduziert derselbe zu Metall. Mit H_3N bildet er die schon erwähnten Krystalle von Aldehydammoniak, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H} \begin{smallmatrix} \text{N H}_2 \\ \text{O H} \end{smallmatrix}$.

Saures schwefligsaures Natrium scheidet Krystalle von $\text{C H}_3 \cdot \text{C H} \begin{smallmatrix} \text{O H} \\ \text{S O}_3 \text{ Na} \end{smallmatrix}$ aus.

Durch Berührung mit Säuren geht er bei gewöhnlicher Temperatur in die polymere Verbindung Paraldehyd, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, nach einiger Zeit über. Dieser ist eine bei 124° siedende Flüssigkeit, die unter $+10$ fest wird. Dieselben Ursachen verwandeln unter 0° den Aldehyd in Metaldehyd, $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}\text{O}_n$, welcher ein fester Körper ist. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure gehen diese polymeren Aldehyde in den gewöhnlichen über.

Chloral, $\text{C Cl}_3 \cdot \text{C H O}$, oder Trichloraldehyd. Es entsteht durch Einleiten von Cl in Alkohol und nachheriges Destillieren mit Schwefelsäure. Dasselbe ist eine durchdringend riechende Flüssigkeit von 1,5 spez. G., die zwischen 94 bis 97° siedet. Es gibt beim Schütteln mit wenig Wasser die krystallinische Verbindung: Chloralhydrat, $\text{C Cl}_3 \cdot \text{C H} \begin{smallmatrix} \text{O H} \\ \text{O H} \end{smallmatrix}$, welches grosse Krystalle bildet. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und hat einen unangenehmen Geruch. Es lässt sich unverändert aufbewahren und findet eine wichtige, medizinische Anwendung, indem seine Lösung Schlaf bewirkt, wahrscheinlich durch Bildung von Chloroform.

Das Bromal, $\text{C Br}_3 \cdot \text{C H O}$, ist sehr ähnlich mit Chloral und entsteht

durch Einwirkung von Brom auf Alkohol als farblose, bei 173° siedende Flüssigkeit.

Durch Lösungen der Alkalien wird aus Chloral leicht Chloroform und aus Bromal Bromoform unter Bildung von ameisensaurem Alkali gewonnen.

Essigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$. Die Essigsäure ist die am längsten bekannte Säure, indem sie bereits im alten Testament erwähnt wird. Dieselbe wurde früher aus Grünspan gewonnen; ihre Beziehung zum Alkohol, woraus sie durch Oxydation dargestellt wird, erkannte Lavoisier. Sie findet sich in manchen Pflanzensäften frei und bildet sich bei der trockenen Destillation von Holz.

Synthetisch wird sie gebildet durch Einwirkung von CO_2 auf Natriummethyl: $\text{CH}_3 \cdot \text{Na} + \text{CO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{ONa}$.

Man gewinnt im grossen die Essigsäure entweder 1) durch Oxydation des Alkohols oder 2) aus dem Holzessig, dem Nebenprodukt bei der Destillation des Holzes.

1) Essigfabrikation durch Oxydation des Wein- geistes. Nach der 1823 von Schützenbach eingeführten Methode der Schnellessigfabrikation lässt man verdünnten Wein- geist über Hobelspäne in stehenden Fässern wiederholt herab- fließen. Durch an den Seiten der Fässer nahe am Boden angebrachte Öffnungen strömt Luft in dieselben ein. Die ge- eignetste Temperatur für die Essigbildung ist $30\text{--}35^{\circ}$. Zur Essiggärung ist die Gegenwart von Fermenten (niedere Orga- nismen, *Mycoderma aceti*) nötig. Bei ungenügendem Luftzutritt bildet sich neben Essigsäure auch Aldehyd. Die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure drückt folgende Gleichung aus: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Der so gewonnene Essig enthält 3 bis 6, selten bis 10 Proz. Essigsäure.

2) Holzessigfabrikation. Bei der trockenen Destil- lation des Holzes zum Zwecke der Gasbereitung erhält man von einem Zentner Holz gegen 25 Pfund rohen Holzessig, der 2 bis $2\frac{1}{2}$ Proz. Essigsäure enthält. Man stellt zuerst durch Eintragen von Kalk (gebrauchter Reinigungskalk) essigsauren Kalk her. Man destilliert darauf zunächst den Holzgeist (siehe Seite 45) ab, dampft die Lösung des essigsauren Kalks zur Trockene ein und röstet die Masse bei etwa 250° zur Vertreib- ung der flüchtigeren Teerprodukte. Hierauf destilliert man den essigsauren Kalk mit Salzsäure und erhält dann eine über 50 prozentige Essigsäure.

Die absolute Essigsäure (sog. Eisessig) wird erhalten durch Destillation von saurem essigsaurem Kalium, $C_2H_3KO_2 \cdot C_2H_4O_2$, welches nach dem Entwässern bei 200° in neutrales Salz und freie Essigsäure zerfällt.

Die absolute Essigsäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, die bei niedrigerer Temperatur in bei $+17$ schmelzenden Blättchen krystallisiert. Sie hat das spez. G. 1,06 bei 10° und siedet bei 118° ; ihr Dampf brennt mit blauer Flamme. Mit Wasser ist sie unter Kontraktion mischbar; deshalb hat z. B. ein Gemisch von 54 Essigsäure mit 46 Wasser dasselbe spez. G. 1,06 wie die absolute Essigsäure.

Die Essigsäure ist eine einbasische Säure; sie bildet jedoch normale, basische und saure Salze; letztere leiten sich von zwei Molekülen Essigsäure ab.

Die essigsauren Salze, die Acetate, werden erhalten durch Neutralisation der Säure mit den betreffenden Basen.

Das Kaliumacetat, $C_2H_3KO_2$, ist sehr leicht löslich und zerfliesslich; es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden. Durch Übergiessen mit Essigsäure und Eindampfen krystallisiert das saure Salz, $C_2H_3KO_2 \cdot C_2H_4O_2 + 3H_2O$, welches entwässert (wie schon erwähnt) bei 200° in neutrales Salz und absolute Essigsäure zerfällt.

Das Natriumacetat, $C_2H_3KO_2$, krystallisiert mit $3H_2O$ in rhombischen Säulen, entlässt bei 100° das Krystallwasser und verträgt 310° ohne Zersetzung.

Das Aluminiumacetat ist als neutrales Salz nicht bekannt. Durch Fällen von Bleiacetat mit Aluminiumsulfat entsteht ein lösliches basisches Salz. Es dient als Beizmittel in der Färberei und Druckerei zur Fixierung des Farbstoffes. In der Siedhitze scheidet sich alle Thonerde als unlösliches basisches Salz aus.

Das Calciumacetat, $(C_2H_3O_2)_2Ca$, ist leicht löslich und gibt beim Erhitzen Aceton (s. Propylverbindungen) und $CaCO_3$.

Das Ferroacetat, $(C_2H_3O_2)_2Fe$, entsteht durch Auflösen von Eisen in Essigsäure (Tinctura acetatis ferri).

Das Ferriacetat, $(C_2H_3O_2)_6Fe_2$, wird erhalten aus essigsaurem Baryt und Ferrisulfat als tief rote Lösung, woraus durch Kochen alles Eisenoxyd als basisches Salz sich abscheidet.

Das Bleiacetat ist als $(C_2 H_3 O_2)_2 Pb + 3 H_2 O$ der gewöhnliche Bleizucker und wird erhalten durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure. Es krystallisiert in grossen Prismen von süssem Geschmack. Kocht man die Lösung desselben mit Bleiglätte, so bildet sich das basische Salz $(C_2 H_3 O_2)_2 Pb . Pb O$, der sog. Bleiessig, welches eine alkalisch reagierende Lösung bildet und unter dem Namen Bleiwasser oder Goulards-Wasser als äusseres Heilmittel verwendet wird.

Das Kupferacetat, $(C_2 H_3 O_2)_2 Cu + H_2 O$, wird erhalten durch Auflösen von $Cu O$ in Essigsäure und bildet grüne rhombische Säulen. Mit dem Namen Grünspan bezeichnet man basische Salze. Derselbe wird erhalten durch wiederholtes Behandeln von Kupferplatten mit Essig als grüne Masse, während der blaue Grünspan durch Zusammenschichten heisser Kupferplatten mit in der Essiggärung befindlichen Weintrebern gewonnen wird. Das Doppelsalz von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer heisst Schweinfurter Grün.

Das Silberacetat, $C_2 H_3 O_2 Ag$, ist schwer löslich und fällt deshalb aus einer Silbersalzlösung durch Natriumacetat nieder.

Essigsäure-Äthyl, $C_2 H_3 O_2 . C_2 O_5$, Essigäther oder Essigester. Der Essigäther wird erhalten durch Destillation von trockenem Natriumacetat mit Schwefelsäure und Alkohol, sowie direkt durch Erhitzen von Essigsäure mit Alkohol. Er ist eine Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, siedet bei 74° , löst sich in Wasser und zerfällt dann leicht in Essigsäure und Alkohol.

Derivate der Essigsäure. In der Essigsäure, $CH_3 . CO . OH$, kann als näheres Radikal angenommen werden das einwertige Radikal Acetyl, $CH_3 . CO$. Ersetzt man in der Essigsäure das OH durch Halogene, Cyan, NH_2 u. s. w., so entstehen Acetylchlorid -bromid -jodid -cyanid -amid u. s. w. Werden in zwei Molekülen Essigsäure 2 OH durch O ersetzt, so entsteht Acetyloxyd oder Essigsäureanhydrid, $(CH_3 . CO)_2 . O$. Ersetzt man in der Essigsäure den O des OH durch S , so entsteht $CH_3 . CO . SH$, die Thiacetsäure.

Im Methyl der Essigsäure können ein, zwei oder drei H-Atome durch ebenso viele Cl-Atome ersetzt werden, wodurch Mono-, Di- und Trichloressigsäure entstehen, welche stärker saure Eigenschaften besitzen als die Essigsäure.

Acetylessigsäure, $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, oder Acetoncarbonsäure, ist Essigsäure, in welcher ein H-Atom durch Acetyl, $\text{C H}_3 \cdot \text{C O}$, ersetzt ist. Man kann sie erhalten aus ihren Estern mit Kali in der Kälte und Ausscheiden durch Schwefelsäure als eine dicke Flüssigkeit, die sich in der Wärme zersetzt.

Der Acetessigester, $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C O}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$ wird erhalten durch Einwirkung von Natrium auf Essigäther, Zersetzung der entstandenen Natriumverbindung, $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{C H Na} \cdot \text{C O}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$, durch Säuren und Destillation als eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 181° siedet. In der Natriumverbindung kann das Na leicht durch einwertige Radikale vertreten werden; so entsteht durch Einwirkung der Jod- oder Bromalkyle z. B. $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{C H}(\text{C}_2 \text{H}_5) \cdot \text{C O}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$, Äthylacetessigsäureester. Lässt man auf letzteren Natrium einwirken, so entsteht die Natriumverbindung $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{C Na}(\text{C}_2 \text{H}_5) \cdot \text{C O}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$, woraus durch weitere Einwirkung von Jodalkylen eine zweite Alkylgruppe eingeführt wird, z. B.

$\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{C}(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \cdot \text{C O}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$, Diäthylacetessigsäureester. Durch Erhitzen dieser Acetessigsäureester mit Alkalien oder Barytwasser entstehen Ketone, z. B. $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{C H}(\text{C}_2 \text{H}_5)_2$, Diäthylacetone.

Acetylchlorid, $\text{C H}_3 \cdot \text{C O} \cdot \text{Cl}$ oder $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \cdot \text{Cl}$, erhält man durch Destillation von Eisessig mit P Cl_3 nach der Gleichung: $3 \cdot \text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2 + \text{P Cl}_3 = \text{H}_3 \text{P O}_3 + 3 \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \cdot \text{Cl}$. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 55° siedet und einen stechenden Geruch besitzt. Mit $\text{H}_2 \text{O}$ zerfällt es in Essigsäure und Salzsäure.

Analog wird das Acetyl-bromid und -jodid gewonnen; ersteres siedet bei 81° , letzteres bei 108° . Das Acetylcyanid, $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \cdot \text{C N}$, bildet sich aus Acetylchlorid und Cyansilber; es siedet bei 93° .

Acetamid, $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \cdot \text{N H}_2$, entsteht durch Sättigen von Eisessig mit $\text{H}_3 \text{N}$ und nachherige Destillation, oder durch Erhitzen von Natriumacetat mit Salmiak. Es ist ein weisser, fester Körper von eigentümlichem Geruch, der bei 78° schmilzt und bei 222° siedet; es besitzt basische Eigenschaften.

Wird die salzsaure Verbindung erhitzt, so entsteht neben Salmiak und anderen Produkten Diacetamid, $(\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_2 \cdot \text{N H}$, als feste Krystalle, die bei 59° schmelzen und bei 210° siedend. Erhitzt man Acetonitril (s. Seite 47) mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich Triacetamid, $(\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_3 \text{N}$, das bei 78° schmilzt.

Essigsäureanhydrid, $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}$, oder Acetyloxyd. Es wird erhalten durch Erhitzen von trockenem Natriumacetat und Chloracetyl nach der Gleichung: $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 \text{Na} + \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \cdot \text{Cl} = \text{Na Cl} + (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_2 \cdot \text{O}$, wobei es überdestilliert. Es ist eine bei 138° siedende Flüssigkeit von stechendem Eis-

essiggeruch, die sich mit Wasser nicht sofort mischt. Erst allmählich löst es sich unter Bildung von Essigsäure.

Thiacetsäure, $C_2H_3O.SH$, bildet sich aus Eisessig und Phosphor-pentasulfid als farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, die bei 93° siedet.

Monochloressigsäure, $CH_2Cl.CO.OH$, entsteht durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Essigsäureanhydrid als ein krystallisierender Körper, der bei 62° schmilzt und bei 186° siedet. Auf der Haut erzeugt sie Blasen; mit Silberlösung gibt sie nicht sofort $AgCl$.

Die Dichloressigsäure, $CHCl_2.CO.OH$, ist schwierig rein herzustellen und entsteht bei Einwirkung von Cl und J auf Essigsäure bei 100° im Sonnenlicht. Sie krystallisiert unter 0° und siedet bei 191° .

Trichloressigsäure, $CCl_3.CO.OH$, bildet sich bei Einwirkung von überschüssigem Cl auf Essigsäure im Sonnenlicht; ferner durch Oxydation von Chloralhydrat (s. Seite 57) mit Salpetersäure.

Sie bildet farblose Tafeln, die bei 52° schmelzen und bei 200° sieden. Auf der Haut bildet sie Blasen und ist eine starke Säure, die krystallisierbare Salze liefert.

Die Verbindungen des Propyls, C_3H_7 .

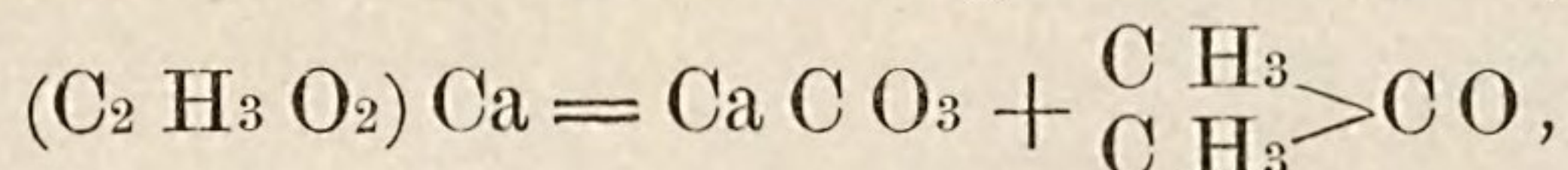
Propan, C_3H_8 oder $C_3H_7.H$. Es findet sich im rohen Petroleum und wird erhalten aus Jodpropan mit Zn und HCl als ein Gas, das unter -17° flüssig wird.

Propylalkohole, $C_3H_7.OH$. Von diesen können, wie Seite 16) schon erwähnt wurde, zwei Isomerien auftreten: der normale Propylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2.OH$ und der sekundäre oder Isopropylalkohol $CH_3.CH.OH.CH_3$.

Der Normale bildet sich in geringen Mengen bei der Gärung von Zucker, Weintrestern u. dgl. und findet sich deshalb im Fuselöl (s. Seite 50), woraus er durch wiederholte Destillation der bei 85 bis 110° siedenden Bestandteile erhalten wird. Auch aus Propionsäureanhydrid wird er durch Natriumamalgam (durch H im status nascens) gewonnen. Er ist eine angenehm riechende Flüssigkeit von $0,8$ spez. G., die bei 97° siedet. Durch Oxydationsmittel wird er in Propylaldehyd und Propionsäure verwandelt. Der sekundäre oder Isopropylalkohol = Dimethylcarbinol entsteht aus Aceton, $(CH_3)_2CO$, durch Natriumamalgam (d. i. durch H im status nascens): $(CH_3)_2CO + 2H = (CH_3)_2.CH.OH$; ferner indem man Gly-

cerin mit HJ behandelt und das so erhaltene Isopropyljodid $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{C H J}$ mit Bleioxyd und Wasser zersetzt. Derselbe ist eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch und siedet bei 83 bis 85°. Durch Oxydation desselben entsteht weder Aldehyd noch eine dem Isopropylalkohol entsprechende Säure, sondern Aceton (s. Seite 15).

Aceton, $\begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{smallmatrix} > \text{C O}$, oder **Dimethylketon**. Es entsteht durch trockene Destillation von essigsauren Salzen, z. B.



sowie von Holz, Zucker u. s. w.; ferner aus Acetylchlorid und Zinkmethyl. Es ist eine Flüssigkeit von 0,8 spez. G., die bei 56 bis 58° siedet, einen eigentümlichen, angenehmen Geruch besitzt und in Wasser löslich ist, woraus Ca Cl_2 es wieder abscheidet. Wie schon erwähnt wurde, wird es durch H_2 in Isopropylalkohol verwandelt, durch Chromsäure in Essigsäure und Ameisensäure. P Cl_5 bildet damit das Acetonchlorid, $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{C Cl}_2$.

Der **Propylaldehyd**, $\text{C}_2 \text{ H}_5 \cdot \text{C H O}$, wird durch Oxydation des normalen Propylalkohols, oder durch Erhitzen von propionsaurem und ameisensaurem Natron gewonnen als eine bei 49° siedende Flüssigkeit.

Propionsäure, $\text{C}_2 \text{ H}_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, entsteht durch Zersetzung von Propionitril (s. Seite 54) mittels Kalilauge, wobei $\text{H}_3 \text{ N}$ und propionsaures Kali entstehen, woraus durch Destillation mit Schwefelsäure die Propionsäure gewonnen wird. Sie ist eine scharf riechende Flüssigkeit, die bei 140° siedet.

Die Verbindungen des Butyls $\text{C}_4 \text{ H}_9$.

Butane $\text{C}_4 \text{ H}_{10}$ oder $\text{C}_4 \text{ H}_9 \cdot \text{H}$. Das normale, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_3$, oder Diäthyl kommt im Petroleum vor; es wird aus Jodäthyl mit Zn oder Na erhalten und ist eine bei + 1° siedende Flüssigkeit. Das isomere Isobutan, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H} \cdot (\text{C H}_3)_2$ oder Trimethylmethan wird aus der Jodverbindung des tertiären Butylalkohols durch Zn und H Cl gewonnen und wird bei - 17° flüssig.

Butylalkohole, $\text{C}_4 \text{ H}_9 \cdot \text{O H}$. Der Theorie nach sind zwei primäre, ein sekundärer und ein tertiärer möglich.

1) Normaler Butylalkohol, $\text{C}_3 \text{ H}_7 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H}$ oder Propylcarbinol wird aus Buttersäureanhydrid oder Butylaldehyd durch Natriumamalgam gewonnen als eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 117° siedet und durch Oxydation Butylaldehyd und Buttersäure liefert.

2) Isobutylalkohol, $(\text{C} \cdot \text{H}_3)_2 \cdot \text{C H} \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H}$, oder Gärungsbutylalkohol findet sich im Fuselöl, besonders bei der

Gärung der Kartoffelstärke, und wird durch Destillation des Fuselöls bei $108,5^{\circ}$ gewonnen als eine nach Fuselöl riechende Flüssigkeit. Als primärer Alkohol liefert derselbe bei Oxydation Isobutylaldehyd und Isobuttersäure.

3) Methyl-Äthylcarbinol, $\begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ \text{C}_2 \text{ H}_5 \end{smallmatrix} > \text{C H} \cdot \text{O H}$, sekundärer Butylalkohol, entsteht aus Erythrit (s. Seite 17), einer aus Flechten gewonnenen, krystallisierenden Verbindung $\text{C}_4 \text{ H}_6 (\text{O H})_4$, bei Einwirkung von H J , dann von essigsaurem Silber und hierauf von Kalilauge als eine bei 98° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Bei Oxydation entsteht nur das Keton $\begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ \text{C}_2 \text{ H}_5 \end{smallmatrix} > \text{C O}$.

4) Trimethylcarbinol, $(\text{C H}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O H}$, tertiärer Butylalkohol, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkmethyl in weissen Prismen, die bei 25° schmelzen und bei 83° siedend.

Buttersäuren, $\text{C}_3 \text{ H}_7 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$. Der Theorie nach sind zwei möglich: 1) die normale Buttersäure, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, die Gärungsbuttersäure. Sie kommt in der Butter als Glycerinester vor, woraus durch Verseifung (d. i. Kochen mit Kalilauge) buttersaures Kalium entsteht, aus dem sie durch Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Sie bildet sich bei der Buttersäuregärung aus Zucker oder Milchsäure.

Versetzt man die Lösung von milchsaurem Kalk mit den Butyl-Bacillus enthaltenden Fermenten, wie mit faulendem Käse, so erfolgt Gärung unter Bildung von buttersaurem Kalk. Die Buttersäure ist eine ölige, unangenehm stark ranzig riechende Flüssigkeit von 0,96 spez. G., die bei 163° siedet. Sie ist in Wasser löslich und bildet in Wasser lösliche Salze.

2) Isobuttersäure, $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{C H} \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, kommt im freien Zustand im Johannisbrod vor, und kann durch Oxydation des Isobutylalkohols gewonnen werden. Sie ist schwerer löslich in Wasser als die normale Buttersäure und siedet bei 154° .

Butylaldehyde $\text{C}_3 \text{ H}_7 \cdot \text{C H O}$. Den beiden primären Butylalkoholen entsprechen zwei Aldehyde.

Der normale Butylaldehyd, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H O}$, wird durch Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und normalem buttersaurem Kalk gewonnen als eine bei 75° siedende Flüssigkeit von erstickendem Geruch; er oxydiert sich leicht zu Buttersäure.

Der Isobutylaldehyd, $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{C H} \cdot \text{C H O}$, wird durch Oxydation des Gärungsbutylalkohols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewonnen als eine bei 62 bis 65° siedende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch.

Buttersäure — äthylester, $\text{C}_4 \text{ H}_7 \text{ O}_2 \cdot \text{C}_2 \text{ H}_5$, Äthylbutyrat. Derselbe wird seines angenehmen Geruches halber in grösserer Menge bereitet,

indem man buttersaures Natron, das durch Verseifen von Butter gewonnen wird, mit Äthylalkohol und Schwefelsäure destilliert. Er ist eine bei 120° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Ananas. Da der Rum demselben sein Aroma verdankt, so wird die alkoholische Lösung dieses Esters unter dem Namen A n a n a s ö l zur künstlichen Rumfabrikation sowie in der Konditorei verwendet.

Die Verbindungen des Amyls oder Pentyls $C_5 H_{11}$.

Pentane, $C_5 H_{12}$ oder $C_5 H_{11} \cdot H$. Hier sind 3 Isomeren möglich:

1) Das normale Pentan, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, welches sich im rohen Petroleum, sowie in den leichten Teerölen des aus Kannelkohle bereiteten Teers findet. Es ist eine bei 38° siedende Flüssigkeit von 0,62 spez. G.

2) Das Isopentan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ wird aus dem Gärungsamyljodid, $C_5 H_{11} J$, durch H gewonnen als eine bei 30° siedende Flüssigkeit.

3) Das quaternäre Pentan oder Tetramethylmethan, $(CH_3)_4 C$, wird aus Acetonchlorid (s. Seite 63) und Zinkmethyl erhalten nach der Gleichung: $(CH_3)_2 \cdot CCl_2 + (CH_3)_2 Zn = ZnCl_2 + (CH_3)_4 C$ als eine bei $9,5^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, die in der Kälte fest wird.

Amylalkohole, $C_5 H_{11} \cdot OH$. Der Theorie nach sind acht möglich: 4 primäre, 3 sekundäre und 1 tertiärer Alkohol.

1) Der normale Amylalkohol, $C_4 H_9 \cdot CH_2 \cdot OH$, oder Pentylalkohol wird aus dem Aldehyd der normalen Valeriansäure, $C_4 H_9 \cdot CHO$, durch Natriumamalgam, d. i. durch H, gewonnen als eine bei 137° siedende Flüssigkeit von fuseligem Geruch. Derselbe liefert bei Oxydation die normale Valeriansäure.

2) Das Isobutylcarbinol, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, oder der Gärungsamylalkohol ist gleichfalls ein primärer Alkohol und bildet den Hauptteil des bei der Gärung Zucker haltender Flüssigkeiten entstehenden Fuselöls, welches den gewöhnlichen Spiritus verunreinigt. Vom Fuselöl wird der bei 130° überdestillierende Teil gesammelt. Der Gärungsamylalkohol ist ein bei 130° siedendes Öl von 0,81 spez. G., das in Wasser schwer löslich ist. Er hat einen unangenehmen, zum Husten reizenden Geruch.

Bei Oxydation liefert er Valeriansäure; durch PCl_5 entsteht das Amylchlorid, $C_5 H_{11} Cl$, als eine bei 102° siedende Flüssigkeit; ähnlich ist das bei 147° siedende Amyljodid, $C_5 H_{11} J$.

3) Methyläthylcarbincarbinol, $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot OH$, oder aktiver Amylalkohol findet sich auch im Gärungsamylalkohol und kann durch HCl von Isobutylcarbinol getrennt werden, welches letzteres zuerst angegriffen wird. Er siedet bei 127° und liefert bei Oxydation (aktive) Valeriansäure.

4) Der vierte primäre Alkohol wäre $(\text{C H}_3)_3 \text{C} \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H}$, Trimethylcarbincarbinol, ist aber noch nicht sicher hergestellt.

Die drei sekundären Alkohole sind:

5) Diäthylcarbinol, $(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{C H} \cdot \text{O H}$. Es entsteht durch Erhitzen von Ameisensäure-Äthylester mit Jodäthyl und Zink nach Einwirkung von $\text{H}_2 \text{O}$ als dicke Flüssigkeit, die bei 117° siedet und zum Husten reizt. Durch Oxydation gibt dieser Alkohol Diäthylketon oder Propion $(\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{C O}$.

6) Methylpropylcarbinol, $\begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C}_3 \text{H}_7 \end{smallmatrix} > \text{C H} \cdot \text{O H}$, entsteht aus Methylpropylketon durch H im status nascens als bei 119° siedende Flüssigkeit. Bei Oxydation entsteht wieder Methylpropylketon, $\begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C}_3 \text{H}_7 \end{smallmatrix} > \text{C O}$.

7) Methylisopropylcarbinol, $\text{C H}_3 \cdot \text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{C H} \cdot \text{O H}$, bildet sich aus Methylisopropylketon durch H , sowie aus jodwasserstoffsäurem Amylen mit feuchtem Silberoxyd als eine bei 112° siedende Flüssigkeit, die bei Oxydation wieder Methylisopropylketon liefert.

8) Der tertiäre Amylalkohol ist Dimethyläthylcarbinol, $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O H}$, und entsteht aus Propionsäurechlorid, $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{Cl}$, mit Zinkmethyl als bei 102° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte fest wird. Durch Oxydation liefert er Essigsäure, Aceton und C O_2 .

Isoamyläther, $(\text{C}_5 \text{H}_{11})_2 \cdot \text{O}$, entsteht durch Erhitzen des Gärungsamylalkohols mit Schwefelsäure als eine bei 176° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Essigsäure — amylester, $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 \cdot \text{C}_5 \text{H}_{11}$, oder Amylacetat entsteht beim Erhitzen von Gärungsamylalkohol mit Natriumacetat und Schwefelsäure als eine bei 140° siedende Flüssigkeit, die in verdünnter alkoholischer Lösung einen Geruch nach Bergamottbirnen zeigt und unter dem Namen **Birnöl** Anwendung in der Konditorei findet.

Valeriansäure — amylester, $\text{C}_5 \text{H}_9 \text{O}_2 \cdot \text{C}_5 \text{H}_{11}$, entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Gärungsamylalkohol als eine bei 196° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Äpfeln. Es kommt unter dem Namen **Apfelöl** in den Handel.

Valeriansäuren, $\text{C}_4 \text{H}_9 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$. Der Theorie nach sind 4 möglich:

1) Die normale Valeriansäure, $\text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, oder Propyl-essigsäure entsteht bei der Oxydation des normalen Amylalkohols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Sie ist ein ähnlich der Buttersäure riechendes Öl, das bei 185° siedet und in Wasser schwer löslich ist.

2) Die Isovaleriansäure, $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{C H} \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, oder die gewöhnliche Valeriansäure = Isopropyl-essigsäure = **Baldriansäure**. Sie kommt in der Natur vor im freien Zustand in den Wurzeln der Valeriana und Angelica, und kann hieraus durch Auslaugen mit Alkalien und Abscheiden durch Schwefelsäure, oder durch Destillation mit Wasser gewonnen werden. Dieselbe enthält jedoch auch noch die dritte Modifikation. Auch

bei der Fäulnis von Käsestoff bildet sie sich, sowie bei der Oxydation der Fette neben anderen Fettsäuren. Am reichlichsten erhält man sie durch Oxydation des Gärungsamylalkohols mit Chromsäure. Sie ist ein Öl von unangenehmem Geruch nach Baldrian, das bei 175° siedet und in Wasser schwer löslich ist. Ihre Salze sind gut krystallisierbar und können dadurch von der dritten Isomerie getrennt werden.

3) **Methyläthyllessigsäure** oder **aktive Valeriansäure**, $\text{C H}_3 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{C H} \cdot \text{O H}$, ist bei der Isovaleriansäure bereits erwähnt worden; zur Trennung dient besonders das leicht lösliche Silbersalz der ersteren. Sie ist optisch aktiv. Synthetisch wird sie erhalten z. B. aus Jodmethyläthyllessigsäure und Natriumamalgam; sie bildet leicht lösliche Salze und ist, so dargestellt, optisch inaktiv.

4) **Trimethyllessigsäure**, $(\text{C H}_3)_3 \text{C} \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, bildet sich aus dem Cyanid des tertiären Butylalkohols, des Trimethylcarbinols, durch Kochen mit H Cl als eine feste Masse, die bei 34° schmilzt und bei 164° siedet.

Amylaldehyde, $\text{C}_4 \text{H}_9 \cdot \text{C H O}$. Von den 4 möglichen Isomeren sind 2 bekannt.

Der **Normalamylaldehyd**, $\text{C H}_3 \cdot (\text{C H}_2)_3 \cdot \text{C H O}$, bildet sich durch Destillation von normal-valeriansaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk und siedet bei 102° .

Der **Isoamylaldehyd** oder **Isovaleral**, $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{C H} \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H O}$, entsteht neben der Isovaleriansäure durch Oxydation des Gärungsamylalkohols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Das Destillat wird, nachdem die Valeriansäure durch Natronlauge ausgezogen ist, mit konzentrierter Lösung von saurem schwefligsaurem Natron versetzt, der krystallinische Niederschlag gesammelt und mit Soda gekocht, wodurch das frei gewordene Isovaleral als eine bei 92° siedende Flüssigkeit von Obstgeruch erhalten wird.

Die Verbindungen des Hexyls oder Caproyls $\text{C}_6 \text{H}_{13}$.

Hexane, $\text{C}_6 \text{H}_{14}$ oder $\text{C}_6 \text{H}_{13} \cdot \text{H}$. Von den 5 möglichen Isomeren sind 4 bekannt. Am wichtigsten ist davon das **normale Hexan**, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_3$, welches sich im Petroleum findet. Es wird erhalten durch Einwirkung von Natrium auf normales Propyljodid als eine bei 71° siedende Flüssigkeit.

Hexyl- oder Caproylalkohole, $\text{C}_6 \text{H}_{13} \cdot \text{O H}$. Von den 17 möglichen Isomeren sind die wichtigsten:

Der **normale Hexylalkohol**, $\text{C H}_3 \cdot (\text{C H}_2)_4 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H}$, wird aus dem ätherischen Öl des Riesenbärenklaues (*Heracleum giganteum*) und anderer Umbelliferen, welches Buttersäure-hexylester enthält, durch Kochen mit Kalilauge und Destillation bei 158° gewonnen. Rein erhält man ihn aus der Capronsäure durch H im status nascens. Er ist eine bei 158° siedende Flüssigkeit von starkem, aromatischem Geruch.

Der sekundäre Hexylalkohol, das Methyl-butylcarbinol, $C_4H_9 \cdot CH_3 \cdot CH \cdot OH$, wird aus dem Mannit gewonnen, welcher mit HJ die Jodverbindung gibt. Letztere wird mit feuchtem Silberoxyd zersetzt. Es ist eine bei 136° siedende Flüssigkeit, die in Wasser fast unlöslich ist.

Der Gärungs- oder Caproylalkohol ist ein primärer Alkohol, der bei Oxydation eine Capronsäure liefert. Er ist im Fuselöl der Weintrester enthalten und siedet bei ungefähr 150° .

Hexylsäuren, $C_5H_{11} \cdot CO \cdot OH$. Von den 8 möglichen Isomeren seien erwähnt:

Capronsäure oder normale Hexylsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot OH$, führt den Namen von capra, die Ziege, weil der Schweiss des Ziegenbocks dieselbe neben anderen Fettsäuren enthält. Sie bildet sich auch bei der Buttersäuregärung, sowie aus dem normalen Hexylalkohol durch Oxydation. Sie ist eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei 205° siedet und in Wasser unlöslich ist.

Die Isocapronsäure oder Isobutylelessigsäure, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$, entsteht aus dem Isoamylecyanid durch Kochen mit Kalilauge und Zersetzung des Kalisalzes durch Schwefelsäure als ein bei 199° siedendes Öl von unangenehmem Geruch.

Die Verbindungen der Alkyle von mehr als 6 C-atomen.

Kohlenwasserstoffe. Die höheren Kohlenwasserstoffe finden sich im Petroleum, sind von $C_{14}H_{30}$ beginnend bei 0° fest und sieden von da an erst bei über 250° ; das spez. G. bleibt auch von da an ziemlich konstant. Rein lassen sich mehrere dieser Paraffine durch Erhitzen der entsprechenden Säuren mit HJ und P auf über 200° herstellen.

Das pennsylvanische Rohpetroleum vom spez. G. 0,82—0,78 ist ein Gemeng verschiedener Kohlenwasserstoffe, im Durchschnitt aus 85 Proz. C und 15 Proz. H bestehend.

Es enthält gegen 20 Proz. Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt bis 150° ,

70 Proz. Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt 150 bis 400° ,

10 Proz. Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt bis über 400° .

Das Rohpetroleum wird in grossen Kesseln destilliert; bei 129° geht Gasolin über, bei 150° Naphta und Benzin (nicht zu verwechseln mit Benzol) und dann Brennpetroleum. Das überdestillierte Brennpetroleum wird mit starker Schwefelsäure ver-

setzt, wodurch fremde Bestandteile zerstört werden, dann mit Wasser und Natronlauge gewaschen.

Aus 100 Rohpetroleum werden jetzt 72 bis 80 Teile Brennpetroleum hergestellt und zwischen 11 bis 13 Proz. Teer sowie gegen 12 Proz. Benzin gewonnen. Letzteres wird der fraktionierten Destillation unterworfen; die so gewonnenen Produkte sind Petroleumäther von 40—70° Siedepunkt

Gasolin	„	70—90°	„
Benzin	„	80—110°	„
Ligroine	„	80—120°	„
Putzöl	„	120—170°	„

Vom Brennpetroleum brennen am hellsten die leichtflüchtigeren Teile; der Feuergefährlichkeit halber sind jedoch gesetzliche Bestimmungen eingeführt. So darf in Amerika und England kein Petroleum einen niedrigeren Entzündungspunkt seiner Dämpfe als 37,7° zeigen. Trotzdem kommt aber auch Petroleum, das einen Entzündungspunkt seiner Dämpfe von 25° zeigt, in den Handel.

Das Paraffin des Handels wird aus dem Teer der Braunkohlen, der Schieferkohlen, des Torfs u. s. w. gewonnen. Man destilliert die schwerer siedenden Bestandteile des Teers mit Wasserdampf von 300° ab, lässt dieselben erkalten und behandelt die erstarrte Masse mit Schwefelsäure. Nach dem Waschen wird dieselbe mit Teerölen behandelt und ausgepresst. Das harte Paraffin schmilzt bei 52—58°, das weiche bei 30—50°.

Unter Vaseline versteht man die bei 30—40° schmelzenden Paraffine. Ozokerit ist eine natürliche Erdwachsart; nach dem Bleichen heisst er Ceresin und wird wie Wachs verwendet.

Alkohole. Von den höheren Gliedern sind zu erwähnen:

Heptyl- oder Önanthylalkohol, $C_7H_{15}.OH$. Der normale Alkohol entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure auf Önanth = Heptyl — aldehyd $C_7H_{14}O$, welcher durch trockene Destillation des Ricinusöls gewonnen wird, als eine bei 175° siedende Flüssigkeit, die durch Oxydation die Önanthylsäure $C_7H_{14}O_2$ liefert.

Octylalkohol, $C_8H_{17}.OH$, kommt als Essigsäureester im flüchtigen Öle des gemeinen Bärenklaues vor und kann daraus durch Kali abgeschieden werden als eine bei 191° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation entsteht Caprylsäure. Bei Destillation von Ricinusölsäure mit Kali erhält man den sekundären Octylalkohol, $C_8H_{17}.OH$, der bei 178° siedet.

Der Cetylalkohol, $C_{16}H_{33}.OH$, kommt als Cetylpalmitat im Wallrat vor, woraus Kali denselben frei macht unter Bildung von palmitinsaurem Kalium. Es ist eine feste Masse, die bei 50° schmilzt.

Der Cerylalkohol, $C_{27}H_{55}.OH$, findet sich im chinesischen Wachs als Ester der Cerotinsäure und wird durch Kali daraus abgeschieden als feste Masse, die bei 79° schmilzt.

Der Myricyl- oder Melissylalkohol, $C_{30}H_{61}.OH$ findet sich im Bienenwachs, woraus er durch Kali abgeschieden wird als eine bei 85° schmelzende Masse.

Säuren. Die normale Önanthyl- oder Heptylsäure, $C_6H_{13}.CO.OH$, entsteht mit anderen Fettsäuren bei der Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure, sowie aus dem bereits erwähnten Önanthaldehyd als eine bei 223° siedende Flüssigkeit von schweissähnlichem Geruch. Der Önanthaldehyd, $C_7H_{15}.CHO$, entsteht durch Erhitzen von Ricinusöl auf 270° als eine aromatische Flüssigkeit, die bei 154° siedet.

Caprylsäure oder Octylsäure, $C_7H_{15}.CO.OH$, findet sich als Glycerinester in der Butter und besonders im Cocusnussöl, woraus sie durch Verseifen gewonnen werden kann. Zur Trennung von anderen Säuren dient das gut krystallisierende Barytsalz. Sie ist unter $+12^{\circ}$ fest und siedet bei 238° . Ihr Äthylester besitzt Ananasgeruch.

Pelargonsäure oder Nonylsäure, $C_8H_{17}.CO.OH$, findet sich im ätherischen Öl von Pelargonium roseum, und wird gewonnen durch Oxydation des Rautenöls, das durch Destillation der Gartenraute mit Wasser erhalten wird, durch Salpetersäure als eine bei 0° feste und bei 260° siedende Masse. Das Keton $\begin{matrix} C & H_3 \\ & >C & O \\ C_9 & H_{19} \end{matrix}$ findet sich in Rautenöl. Der Äthylester der Pelargonsäure hat einen angenehmen Quittengeruch und verleiht dem Wein die Blume.

Die folgenden C-reicheren Glieder sind alle bei gewöhnlicher Temperatur fest und meist nicht mehr destillierbar. Sie finden sich als esterartige Glycerinverbindungen in den Fetten und Ölen des Tier- und Pflanzenreiches. Aus diesen erhält man durch Kochen mit Kalilauge die weichen Schmierseifen, mit Natronlauge die harten Kernseifen (s. Seite 26). Durch Zersetzung der Seifen mit Säuren werden die betreffenden Fettsäuren frei. In dieser Weise erhält man:

Die Caprinsäure, $C_9H_{19}.CO.OH$, aus der Butter und dem Cocusnussöl. Sie schmilzt bei $30-31\frac{1}{2}^{\circ}$; ihr Äthylester riecht obstartig.

Die Laurostearinsäure, $C_{11}H_{23}.CO.OH$, findet sich in den Früchten der Lorbeeren (*Laurus nobilis*). Sie schmilzt bei $43\frac{1}{2}^{\circ}$; ihr Äthylester hat schwachen Obstgeruch.

Die Myristinsäure, $C_{13}H_{27}.CO.OH$, findet sich in der Muskatbutter und schmilzt bei 54° .

Die Palmitinsäure, $C_{15}H_{31}.CO.OH$, bildet (als Glycerinester) den Hauptbestandteil der festen tierischen Fette sowie des Palmöls. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei 62° ; ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich.

Die Margarinsäure, $C_{16}H_{33}.CO.OH$, kommt nicht in den Fetten vor und wird künstlich aus Cetylcyanid durch Kalilauge gewonnen. Sie schmilzt bei 60° .

Die Stearinsäure, $C_{17}H_{35}.CO.OH$, findet sich mit der Palmitinsäure in den Fetten, besonders im Hammeltalg. Sie krystallisiert und schmilzt bei 69° .

Das Stearin, welches das Material zur Stearinkerzenfabrikation ist, wird im grossen aus Talg gewonnen nach drei Methoden:

1) Durch Verseifen mit Kalk (Verfahren von Milly 1829). Die Verseifung geschieht mit $2\frac{1}{2}$ Proz. Kalk und Wasser in Autoklaven bei 8 Atmosphärendruck. Die Kalkseife wird durch Schwefelsäure zersetzt.

2) Durch Wasser bei 10—15 Atmosphärendruck oder durch auf 290° überhitzten Wasserdampf, wobei das Glycerin sehr rein als Nebenprodukt gewonnen wird.

3) Durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Abdestillieren mit Wasserdampf. Mit konzentrierter Schwefelsäure (etwa 5—10 Proz.) erfolgt die Zersetzung bei $100-115^{\circ}$; je höher die Temperatur genommen wird, desto weniger ist Schwefelsäure nötig; Ueberschuss von Schwefelsäure zerstört das Glycerin und teilweise die Fettsäure. Die ausgewaschenen Fettsäuren werden mit überhitztem Wasserdampf destilliert.

Das Stearin ist ein Gemeng von hauptsächlich Stearinsäure mit Palmitinsäure. Während Stearinsäure bei 69° und Palmitinsäure bei 62° schmilzt, ist der Schmelzpunkt von gleichen Teilen dieser Fettsäuren $56\frac{1}{2}^{\circ}$.

Die Arachinsäure, $C_{19}H_{39}.CO.OH$, findet sich im Öle der Erdnuss (*Arachis hypogaea*) und schmilzt bei 75° .

Die Cerotinsäure, $C_{26}H_{53}.CO.OH$, ist frei im Bienenwachs vorkommend, sowie im chinesischen Wachs. Sie schmilzt bei 78° .

Die Mellisinsäure, $C_{29}H_{59}.CO.OH$, entsteht aus dem Melissylalkohol (s. Seite 70) durch Erhitzen mit Natronkalk. Sie ist wachsähnlich und schmilzt bei 91° . Sie ist die C-reichste Fettsäure.

Die Verbindungen der Alkylene.

(d. i. zweiwertige Alkoholradikale).

Hieher gehören die auf Seite 11 erwähnten zweiwertigen Radikale: Methylen CH_2 , Äthylen C_2H_4 , Propylen C_3H_6 , Butylen C_4H_8 C_nH_{2n} . Wie dortselbst schon bemerkt wurde, können die Alkylene mit Ausnahme des ersten Gliedes frei auftreten.

Diese Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} führen auch den Namen Olefine, weil sie mit Chlor ölige Flüssigkeiten bilden. Daher führt auch das Äthylen, C_2H_4 , den Namen ölbildendes Gas. Als ungesättigte, noch zweiwertige Verbindungen können sie noch zwei einwertige Atome oder Gruppen aufnehmen.

In denselben sind zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Ver-

bindungseinheiten mit einander verbunden z. B. $\begin{array}{c} CH_2 \\ || \\ CH_2 \end{array}$, Äthylen,

und $\text{C H}_3 - \text{C H} = \text{C H}_2$, Propylen. Von diesen beiden sind keine Isomerien möglich; beim Butylen dagegen drei:

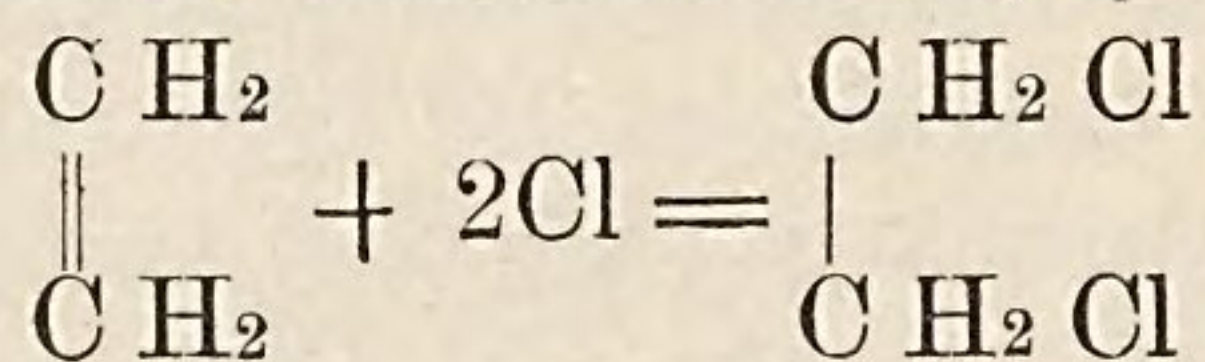
$\text{C H}_3 - \text{C H}_2 - \text{C H} = \text{C H}_2$, Butylen,

$\text{C H}_3 - \text{C H} = \text{C H} - \text{C H}_3$, Isobutylen,

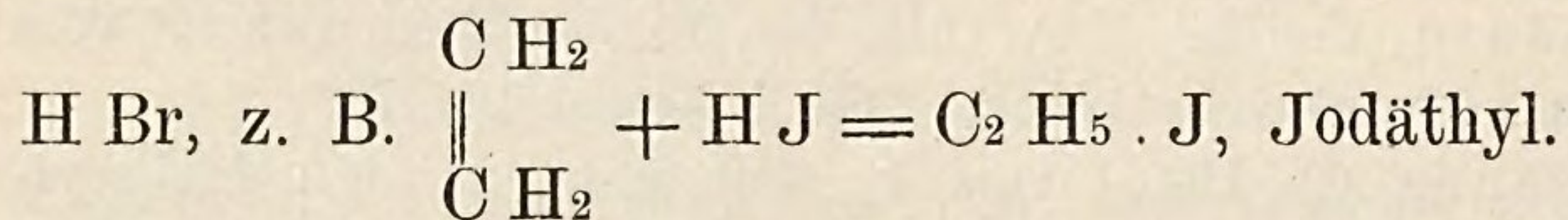
$\text{C H}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{smallmatrix}$, Pseudobutylen.

Beim Amylen sind 5 Isomerien möglich.

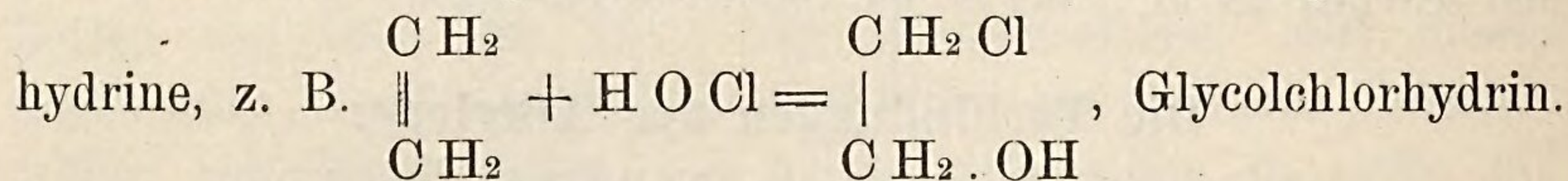
Von den Olefinen sind die niedern Glieder gasförmig, die mittleren flüssig und die höheren fest. Als ungesättigte, noch zweiwertige Verbindungen nehmen dieselben leicht zwei Atome der Halogene auf, ferner werden sie von rauchender Schwefelsäure absorbiert, so dass z. B. ein Gemeng von Grubengas und Äthylen durch Brom oder rauchende Schwefelsäure getrennt werden kann. Durch Aufnahme zweiwertiger Atome geht die doppelte C-Bindung in die einfache über, z. B.



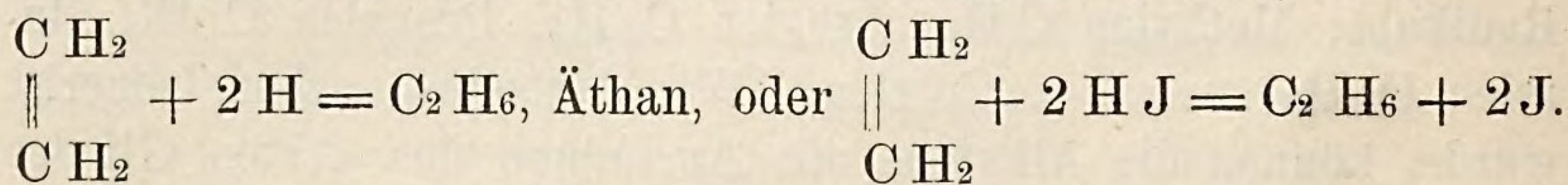
Ähnlich verbinden sich die Olefine direkt mit H J, H Cl,



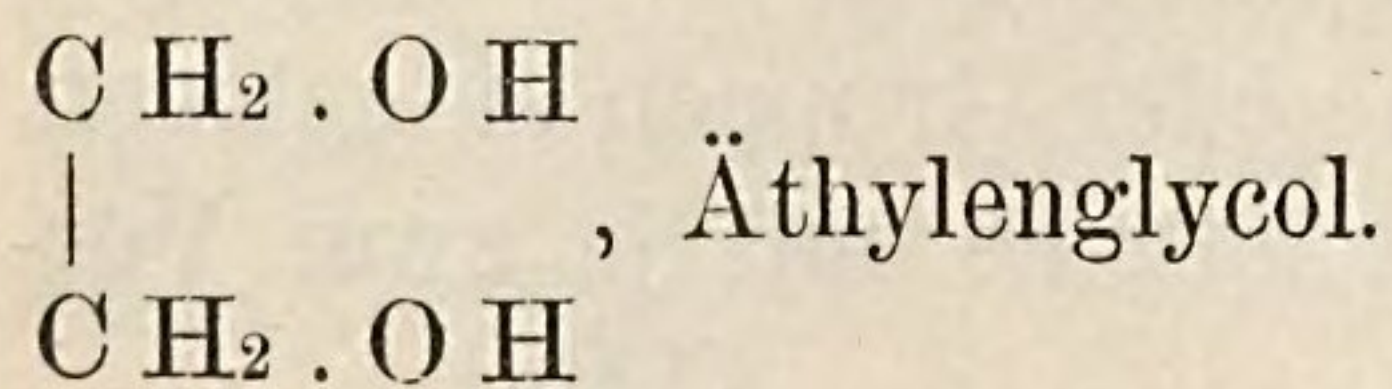
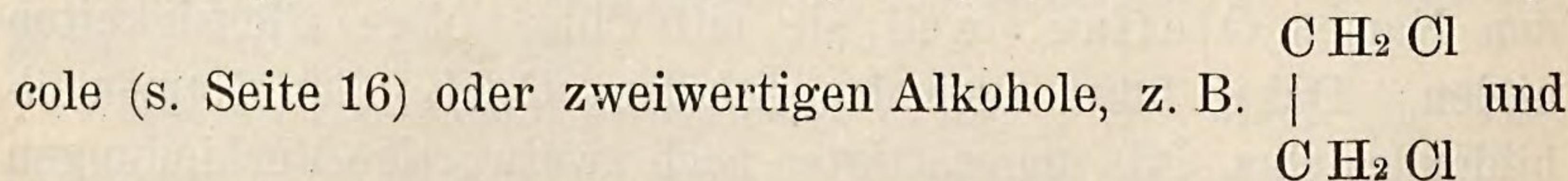
Mit unterchloriger Säure, H O Cl, bilden sie sogen. Chlor-



Durch H im status nascens sowie durch H J und P gehen sie in die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe über, z. B.



Ersetzt man in den Halogenverbindungen der Olefine die zwei Halogenatome durch zwei Hydroxyle, so entstehen die Gly-

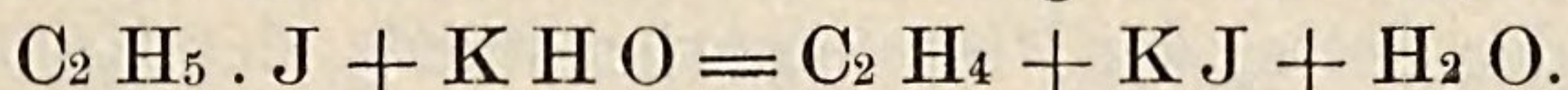


Die Olefine werden durch Chromsäure und Kaliumpermanganat oxydiert, z. B. Propylen zu Kohlensäure, Ameisensäure

und Essigsäure. Die Olefine werden erhalten bei der trockenen Destillation zahlreicher organischer Stoffe und finden sich deshalb im Leuchtgas und im Teer.

Rein werden sie gewonnen, indem man den Alkoholen der Alkyle H_2O entzieht durch Schwefelsäure, Chlorzink u. s. w., z. B. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4$.

Ferner erhält man sie, indem man die Halogenverbindungen der Alkyle mit alkoholischer Kalilösung behandelt, z. B.

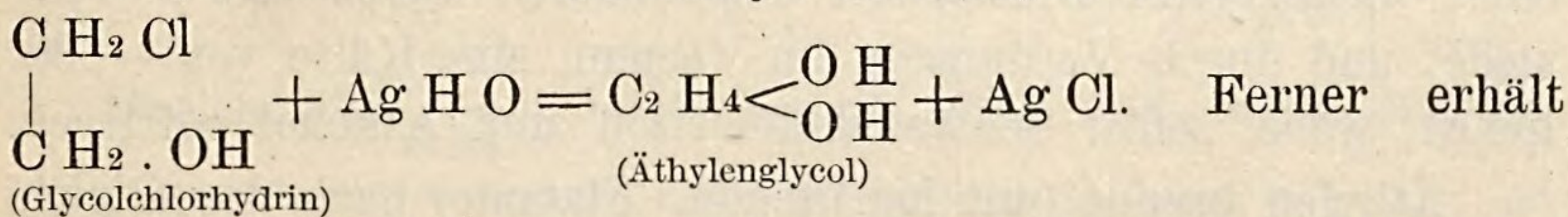


Die Alkohole oder Glycole der Olefine leiten sich, wie schon erwähnt, von den Halogenverbindungen der Olefine durch Ersatz der zwei Halogenatome durch zwei Hydroxyle, oder von den Grenzkohlenwasserstoffen durch Ersatz von 2H durch $2 \cdot \text{OH}$,

z. B. C_2H_6 und $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{O} & \text{H} \\ & \text{H} \end{smallmatrix}$, Äthylenglycol. Ersetzt man in den Glycolen 2H durch O , so entstehen einbasische Säuren, z. B. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{O} & \text{H} \\ & \text{H} \end{smallmatrix}$ oder $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} & \text{H} \\ & \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$, Glycolsäure; ersetzt man H_4 durch O_2 , so entstehen zweibasische Säuren, z. B.

$\text{C}_2\text{O}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O} & \text{H} \\ & \text{H} \end{smallmatrix}$ oder $(\text{CO} \cdot \text{OH})_2$, Oxalsäure.

Die Glycole sind süßliche (daher der Name von γλυκύς süß) Flüssigkeiten, löslich in Wasser und von neutraler Reaktion. Sie bilden sich, indem man die erwähnten Chlorhydrine, welche direkt aus den Alkylen mit HClO , unterchlorige Säure, erhalten werden, mit feuchtem Silberoxyd zersetzt, z. B.



man sie durch Erhitzen der Halogenverbindungen der Alkylen mit essigsauren Salzen in alkoholischer Lösung und Zersetzung des Destillats mit Kalilauge.

Die Methylenverbindungen.

Das Methylen, CH_2 , ist, wie schon bemerkt wurde, nicht existenzfähig, indem nur Polymerien auftreten. Auch das Äthylenglycol, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ist nicht bekannt.

Die Äthylenverbindungen.

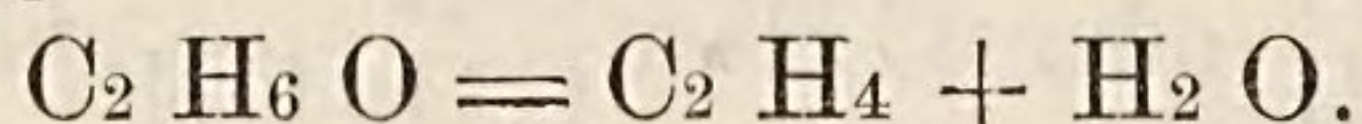
Das Äthylen, C_2H_4 , oder Elayl, ölbildendes Gas, schwerer Kohlenwasserstoff.

G e s c h i c h t l i c h e s. Die erste hierher zählende Beobachtung scheint 1669 Becher gemacht zu haben, der aus Weingeist und Vitriol ein brennbares Gas erhielt. 1779 stellte Ingenhouss dasselbe aus gleichem Material her. 1795 wurde dieses Gas näher untersucht von 4 holländischen Chemikern (Deimann, Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh), welche auch beobachteten, dass es mit Chlor eine ölige Verbindung liefert, weshalb es ölbildendes Gas genannt wurde.

Vorkommen. Es findet sich in den gasförmigen Produkten der trockenen Destillation vieler organischer Körper, besonders der Fette, der Petroleumrückstände, der Kannelkohlen, der Steinkohlen u. s. w. und bedingt wesentlich die Leuchtkraft der Leuchtgase.

Im Steinkohlengas beträgt es meistens nur 4 bis 5 Proz., im Kannelgas 13 bis 24 Proz., im Holzgas 6 bis 10 Proz., im Gas aus Petroleumrückständen 27 bis 33 Proz.

Darstellung. Man leitet Alkoholdampf durch eine auf 160 bis 165° erwärmte Schwefelsäure, wobei ersterer zerfällt nach der Gleichung



Zur Befreiung von Alkohol- und Äther-Dampf muss das Gas durch gut gekühlte Vorlagen und durch Schwefelsäure geleitet werden.

Eigenschaften. $\text{C}_2 \text{H}_4$ ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch und von 0,98 spez. G. Dasselbe wirkt schädlich auf den Organismus; es löst sich in 8 Vol. Wasser. Es wird bei -75° durch 5 Atm. und bei 0° durch $42\frac{1}{2}$ Atm. zu einer wasserhellen Flüssigkeit kondensiert, welche bei -105° siedet und durch Verdunsten im Vacuum eine Kälte von -136° liefert, wobei selbst Schwefelkohlenstoff und Alkohol gefrieren.

Äthylen brennt (mit leuchtender Flamme) nach der Gleichung $\text{C}_2 \text{H}_4 + 6 \text{O} = 2 \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{CO}_2$.

1 Vol. Äthylen braucht hierbei 3 Vol. Sauerstoff, oder 15 Vol. atm. Luft.

Gemenge von 1 Vol. $\text{C}_2 \text{H}_4$ mit 0,3 bis 28 Vol. O oder mit 9 bis 19 Vol. atm. Luft sind beim Entzünden explosibel.

Leitet man Äthylen durch eine rotglühende Röhre, so tritt Zersetzung ein nach der Gleichung: $\text{C}_2 \text{H}_4 = \text{CH}_4 + \text{C}$.

Elektrische Funken oder die Weissglut zerlegen Äthylen in Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Leuchtkraft dieses Gases beruht auf der Ausscheidung von glühendem Kohlenstoff.

Das **Äthylenchlorid**, $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2$, oder das Öl der hollän-

dischen Chemiker ist seit 1795 bekannt und bildet sich beim Zusammentreffen von Äthylengas und Chlor als farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch von 1,28 spez. G., die bei 85° siedet und brennbar ist.

Äthylenbromid, $C_2 H_4 Br_2$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Äthylen als farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 132° siedet.

Äthylenjodid, $C_2 H_4 J_2$, bildet sich durch Einwirkung von Jod und Äthylen im Sonnenlicht als farblose Nadeln, die bei 80° sublimieren.

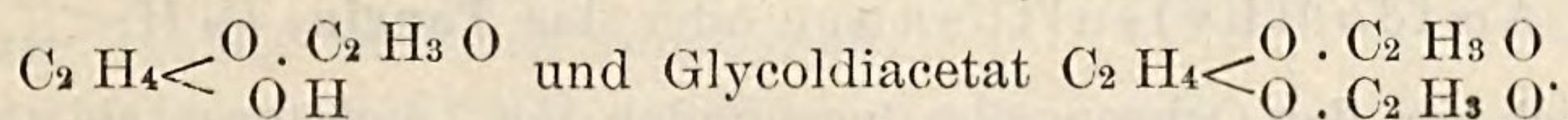
Äthylenglycol, $C_2 H_4 (O H)_2$, **Äthylenalkohol**. Es entsteht bei Einwirkung von Äthylenbromid, essigsaurem Kali und Weingeist und Zersetzung des bei 182° erhaltenen Destillats mit Ätzkali; nach 12 Stunden destilliert man das bei über 193° Siedende ab. Oder man versetzt Äthylenjodid mit essigsaurem Silber und zersetzt mit Ätzkali.

Es ist eine süß schmeckende Flüssigkeit von 1,12 spez. G., siedet bei 197,5° und löst sich leicht in Wasser.

Durch Salpetersäure tritt die schon erwähnte Oxydation zu Glycolsäure und Oxalsäure ein (s. Seite 73).

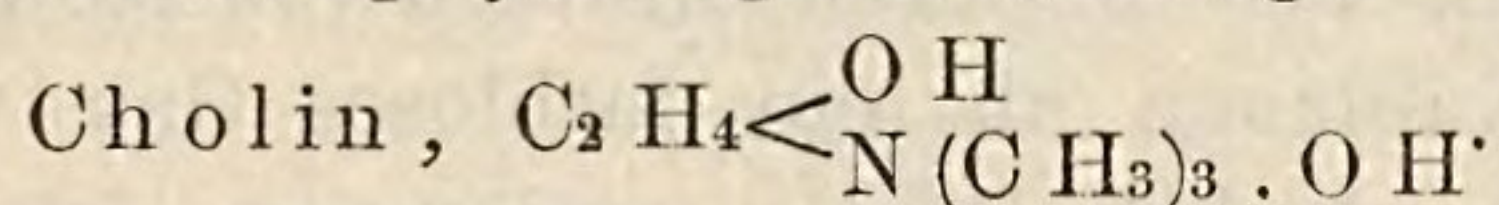
Mit $H Cl$ bildet sich bei 100° $C_2 H_4 \begin{smallmatrix} Cl \\ O H \end{smallmatrix}$ das Äthylenchlorhydrin (oder Glycolchlorhydrin (s. Seite 72) als eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 128° siedet.

Das Glycol bildet als Verbindung eines zweiwertigen Radikals mit ein und derselben Säure zwei Äther, z. B. Glycolmonoacetat



Äthylenoxyd, $\begin{smallmatrix} C H_2 \\ | \\ C H_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ oder $C_2 H_4 O$, erhält man, indem man das

öfters erwähnte Glycolchlorhydrin mit Kalilauge zersetzt und den sich entwickelnden Dampf des Äthylenoxydes gut abkühlt. Es ist eine bei 13,5° siedende Flüssigkeit, in Wasser löslich und besitzt stark basische Eigenschaften, so dass es die Hydroxyde der schweren Metalle aus den Lösungen fällt. Mit wässrigem $H_3 N$ liefert es starke Basen, wie $C_2 H_4 . O H . N H_2$ Äthylenhydramin, $(C_2 H_4 . O H)_2 . N H$ Diäthylenhydramin und $(C_2 H_4 . O H)_3 N$ Triäthylenhydramin. Das Trimethyläthylenhydrinammoniumhydrat bildet das physiologisch wichtige



Diese stark alkalisch reagirende Base findet sich in der Galle, im Gehirn, im Eidotter u. s. w. Künstlich erhält man es durch Erhitzen von Trimethylamin mit Äthylenoxyd in wässriger Lösung. Es bildet zerfließliche Krystalle und krystallisirende Salze.

Isomer mit dem Äthylenoxyd $C_2 H_4 O$ ist der Äthylaldehyd.

Mit dem Äthylen $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ || \\ \text{C H}_2 \end{array}$ ist isomer das im freien Zustand noch nicht

bekannte Radikal Äthyliden $\text{C H}_3 \cdot \text{C H}$.

Von den **Äthylidenverbindungen** sind die wichtigsten:

Äthylidenchlorid, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H Cl}_2$. Dasselbe bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl im Sonnenlicht, oder aus dem Äthylaldehyd durch P Cl_5 . Es ist eine Flüssigkeit von ätherischem Geruch, die bei 58° siedet.

Äthylidenbromid, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H Br}_2$. Entsteht durch Erhitzen von Bromäthyl mit Brom auf 170° als eine bei 110° siedende Flüssigkeit.

Äthylidenjodid, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H J}_2$. Bildet sich aus Äthylidenchlorid und Jodaluminium; es siedet bei 180° .

Äthylidenoxyd, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H O}$, ist der Äthylaldehyd.

Äthylidendiäthyläther oder Acetal $\text{C H}_3 \cdot \text{C H} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ entsteht als Nebenprodukt bei der Oxydation von Alkohol, besonders durch Braunstein und Schwefelsäure; ferner durch Erhitzen von Äthylidenbromid und Natriumäthylat. Das Acetal ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 104° siedet.

Sulfosäuren des Äthylens. Die wichtigste derselben ist die Äthylenhydrinsulfosäure oder Isäthionsäure, $(\text{C}_2 \text{H}_4) \text{O H} \cdot \text{S O}_2 \cdot \text{O H}$; dieselbe ist isomer mit der Äthylschwefelsäure (s. Seite 55), von welcher sie sich sofort durch Beständigkeit unterscheidet. Zur Darstellung derselben lässt man S O_3 auf Äther einwirken, kocht hierauf längere Zeit, neutralisiert mit Ba C O_3 und fällt im Filtrat den Baryt mit Schwefelsäure. Beim Eindampfen erhält man dieselbe als Sirup und in der Kälte krystallinisch. Durch Kochen mit $\text{H}_2 \text{O}$ wird sie nicht zersetzt; ihre Salze sind gut krystallisierbar und zersetzen sich nicht von selbst.

Die Amidoäthylsulfosäure oder das **Taurin**, $\text{C}_2 \text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N H}_2 \\ \text{S O}_2 \cdot \text{O H} \end{array}$, findet sich in der Ochsen-galle (verbunden mit Cholsäure) als taurocholsaures Natron, woraus das Taurin durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhalten werden kann. Künstlich erhält man Taurin durch Einwirkung von $\text{H}_3 \text{N}$ auf das Produkt aus Isäthionsäure und P Cl_5 in der Hitze. Das Taurin krystallisiert aus wässriger Lösung in grossen Säulen, die in Alkohol und Äther unlöslich sind. Es zersetzt sich nach dem Schmelzen; salpetrige Säure bildet wieder Isäthionsäure daraus.

Die Propylenverbindungen.

Das **Propylen**, $\text{C}_3 \text{H}_6$, entsteht neben Äthylen aus organischen Verbindungen in der Hitze, sowie durch Erhitzen von Isopropyljodid (s. Seite 63) mit alkoholischer Kalilauge als ein farbloses Gas von phosphorartigem Geruch, das durch starken Druck verdichtbar ist und mit leuchtender Flamme brennt.

Propylonglycole, $\text{C}_3 \text{H}_6 (\text{O H})_2$. Die beiden möglichen Isomerien sind bekannt. Die eine entsteht aus Propylenchlorid durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd oder durch Destillation von Glycerin mit Ätznatron

als dicke, süß schmeckende Flüssigkeit, die bei 188° siedet; ihre Strukturformel ist $\text{C H}_3 \cdot \text{C H} \cdot \text{O H} \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H}$. Die zweite ist Trimethylenglycol, $\text{C H}_2 \cdot \text{O H} \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H}$, und bildet sich aus dem Trimethylenbromid, $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{Br}_2$, durch Kochen mit Wasser, sowie bei der Gärung des Glycerins als eine dicke Flüssigkeit, die bei 216° siedet.

Die Butylenverbindungen.

Von den **Butylenen** $\text{C}_4 \text{H}_8$ sind drei Isomerien möglich.

Das normale oder α -Butylen, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H} \cdot \text{C H}_2$, entsteht aus normalem Butyljodid mit alkoholischer Kalilauge als ein Gas, das sich verdichten lässt und bei -5° siedet.

Das Pseudo- oder β -Butylen, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H} \cdot \text{C H} \cdot \text{C H}_3$, entsteht analog aus dem sekundären Butyljodid als leicht kondensierbares Gas, das bei $+1^{\circ}$ siedet.

Das Isobutylen, $(\text{C H}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C H}_2$, entsteht analog aus Isobutyljodid als ein wie Leuchtgas riechendes Gas, das kondensierbar ist und bei -7° siedet.

Butylenglycole, $\text{C}_4 \text{H}_8 (\text{O H})_2$. Von den 6 möglichen Isomerien ist am wichtigsten das β -Butylenglycol, $\text{C H}_3 \cdot \text{C H} \cdot \text{O H} \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H}$, welches bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Aldehyd neben Alkohol in geringer Menge gebildet wird als dicke bei 207° siedende Flüssigkeit. Der Aldehyd dieses Butylenglycols ist das sogen. Aldol $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$, welches aus Aldehyd und verdünnter HCl entsteht als geruchlose Flüssigkeit, die im Vacuum bei 100° destilliert.

Die Amylenverbindungen.

Von den **Amylenen** $\text{C}_5 \text{H}_{10}$ sind 5 Isomerien möglich und darstellbar; am wichtigsten ist das durch Destillation von Gärungsamylalkohol mit Chlorzink erhaltene Isoamylen oder Trimethyläthylen, $(\text{C H}_3)_2 \text{C} \cdot \text{C H} \cdot \text{C H}_3$; es ist eine bei 35° siedende Flüssigkeit.

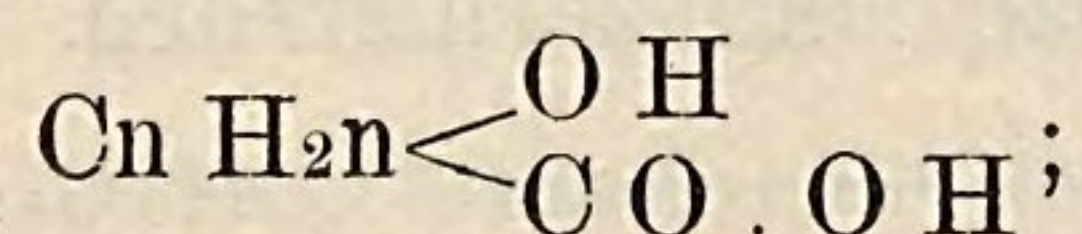
Die **Amylenglycole** $\text{C}_5 \text{H}_{10} (\text{O H})_2$ entstehen aus den entsprechenden Amylenbromiden.

Höhere Olefine.

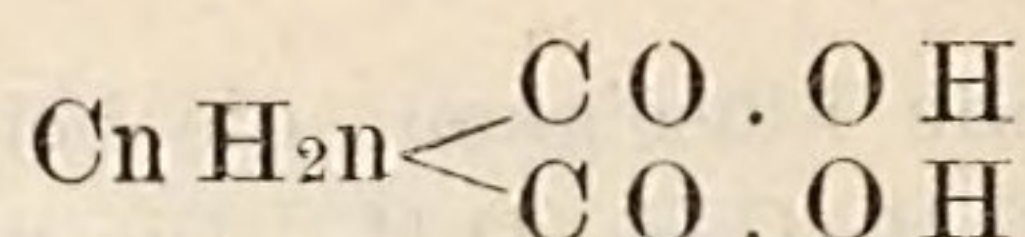
Dieselben können aus ihren Alkoholen gewonnen werden; die höchsten durch Destillation ihrer mit Fettsäuren gebildeten Ester, welche hierbei sich in Olefin und Fettsäure zersetzen. Die höheren Glycole sind von geringer Wichtigkeit.

Säuren der zweiwertigen Alkoholradikale.

Ersetzt man in den Glycolen 2 H durch O, so entstehen (s. Seite 73) einbasische Säuren von der Formel



sie sind einbasische Säuren, weil sie nur eine Carboxylgruppe enthalten. Ersetzt man dagegen (s. Seite 73) 4 H durch 2 O, so entstehen zweibasische Säuren von der Formel



mit zwei Carboxylgruppen.

A. Einbasische Säuren der zweiwertigen Alkoholradikale.

Dieselben heissen auch Oxyfettsäuren, da sie von den Fettsäuren durch Ersatz von einem H-atom durch ein Hydroxyl sich ableiten. Dieselben sind nach der allgemeinen Formel $\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O}_3$ zusammengesetzt. Die Anfangsglieder sind:

Glycolsäure oder Oxyessigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ oder $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$.

Milchsäuren oder Oxypropionsäuren $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ „ $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$.

Oxybuttersäuren $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ „ $\text{C}_3\text{H}_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$.

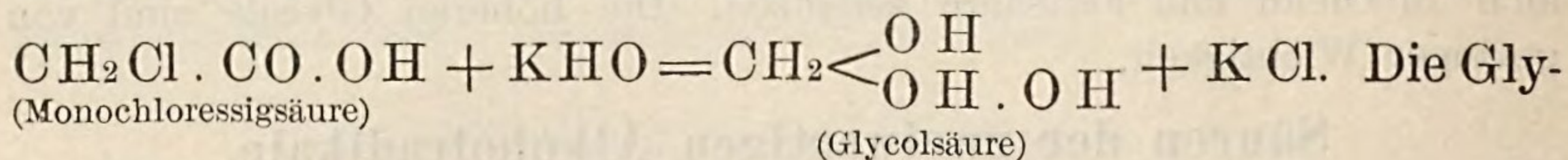
Oxyvaleriansäure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ „ $\text{C}_4\text{H}_8 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$.

Oxycaprinsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ „ $\text{C}_5\text{H}_{10} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$.

Die Oxyfettsäuren verhalten sich ihrer Struktur nach theils als Säuren und theils als Alkohole. Sie entstehen aus den Monohalogenverbindungen der Fettsäuren durch Kochen mit Kalilauge oder durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser; ferner durch gemässigte Oxydation der Glycole mittels Salpetersäure u. s. w.

1) **Glycolsäure** oder Oxyessigsäure, $\text{C H}_2 \begin{matrix} \text{O H} \\ \text{C O} \cdot \text{O H} \end{matrix}$.

Sie findet sich in den unreifen Weintrauben und entsteht durch gemässigte Oxydation des Glycols oder des Alkohols durch Salpetersäure. Am leichtesten wird sie gewonnen, indem man in eine siedende Lösung von monochloressigsaurem Kalium K H O oder $\text{K}_2 \text{C O}_3$ bis zur schwach alkalischen Reaktion einträgt, wobei



colsäure bildet leichtlösliche Krystalle, die beim Stehen an der Luft zerfliesslich sind. Bei 100° verflüchtigt sie sich unter Zersetzung; ihre Salze sind zerfliesslich.

Das Anhydrid der Glycolsäure $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_5$ oder $\text{CH}_2 \cdot \text{O H} \cdot \text{C O} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O H} \cdot \text{C O} \end{matrix} > \text{O}$ entsteht durch Erhitzen der Säure auf 100° als festes unlösliches Pulver, welches bei 250° in $\text{H}_2 \text{O}$ und Glycolid, $\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_4$, zerfällt. Letzteres ist ein fast unlösliches, bei 220° schmelzendes Pulver. Mit demselben ist

isomer das Glyoxal, $C_2H_2O_2$, welches bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf darauf schwimmenden Alkohol oder Aldehyd neben Glycolsäure und Glyoxylsäure erhalten wird; diese letzteren Säuren werden an Kalk gebunden und durch Alkohol die gebildeten Kalksalze gefällt, während Glyoxal in Lösung bleibt. Es ist eine amorphe in Wasser und Alkohol lösliche Substanz; verdünnte Salpetersäure oxydiert es zu Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3$, welche auch durch Erhitzen von Dichloressigsäure mit Silberoxyd und Wasser erhalten wird. Die Glyoxylsäure ist dickflüssig und bildet, über Schwefelsäure stehend, Krystalle von $C_2H_2O_3 \cdot H_2O$; ihr Kalksalz ist in Wasser schwer löslich.

Das sogen. **Glycocoll** oder Leimzucker ist eine Amidosäure (s. Seite 20) und zwar Amidoessigsäure, $CH_2.NH_2.CO.OH$. Der Leimzucker wurde zuerst erhalten durch Kochen von Leim mit verdünnter Schwefelsäure. Am besten erhält man Glycocoll durch Kochen der Hippursäure, $C_9H_9NO_3$, mit HCl , welche dadurch in Benzoësäure, $C_7H_6O_2$, und salzsaures Glycocoll zerfällt; in der Kälte lässt man die Benzoësäure auskrystallisieren, kocht mit Bleihydroxyd, filtriert vom $PbCl_2$ ab und fällt noch gelöstes Blei durch H_2S , worauf beim Konzentrieren der Lösung Glycocoll in der Kälte auskrystallisiert in grossen Krystallen von süßem Geschmack. Es ist in Wasser leicht löslich, reagiert neutral und verbindet sich sowol mit Basen als mit Säuren. Mit Eisenoxydsalz gibt es intensiv rote Färbung, die durch Säuren verschwindet.

Das sogen. **Sarkosin** oder Methylglycocoll, $CH_2 < \begin{smallmatrix} NH \cdot CH_3 \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$, ist Methylamidoessigsäure und wird erhalten durch Kochen von Methylamin mit Monochloressigsäure. Es findet sich als Harnstoffverbindung im Tierkörper; als solche ist das im Muskelfleisch enthaltene Kreatin zu betrachten, welches sich beim Kochen mit Barytwasser in Harnstoff und Sarkosin spaltet. Der Name Sarkosin stammt von σάρξ, Fleisch. Es krystallisiert in Säulen von süßlichem Geschmack und ist in Wasser leicht löslich.

2) **Milchsäuren** oder Oxypropionsäuren, $C_3H_6O_3$. Zwei Isomerien sind möglich: Die Äthyliden- oder Gärungs-Milchsäure $CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CO \cdot OH$ und die Äthylenmilchsäure $CH_2 \cdot OH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$.

Die α - oder **Gärungsmilchsäure** entsteht aus der Milch durch Gärung, wobei auf den darin enthaltenen Milchzucker das Casein der Milch fermentierend einwirkt. Der Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{12}$) liefert ohne Gasentwicklung Milchsäure. Das Sauerwerden der Milch beruht auf Milchsäurebildung, wobei das Casein der Milch sich langsam ausscheidet.

Zur Gewinnung der Milchsäure versetzt man Traubenzuckerlösung mit Käse und Kreidepulver und lässt bei 40° etwa acht Tage lang gären, filtriert den gewonnenen milchsauren Kalk ab und zersetzt mit Schwefelsäure.

Rein erhält man die Milchsäure aus dem gut krystallisierbaren milchsauren Zink durch H_2S .

Künstlich erhält man sie durch Kochen von Chlorpropionsäure mit Alkalien.

Die Gärungsmilchsäure ist ein dicker Sirup von stark saurer Reaktion, löslich in Wasser; beim Trocknen über Schwefelsäure geht sie teilweise in Anhydrid über. Ihre Salze sind löslich, das Zinksalz krystallisiert gut; sie führen den Namen *Lactate*.

Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$ oder $\begin{matrix} C_3H_5O_2 \\ C_3H_5O_2 \end{matrix} > O$, entsteht, wie schon erwähnt wurde, beim Stehen der Milchsäure über Schwefelsäure oder durch Erwärmen auf 130° als gelbliche in Wasser unlösliche Masse, aus welcher durch Erhitzen auf 200° unter Abgabe von H_2O Lactid, $C_6H_8O_4$, überdestilliert, welches in schönen Tafeln krystallisiert, bei 125° schmilzt und bei 225° siedet. Beim Kochen mit H_2O bildet es Milchsäure.

Die Trichlormilchsäure, $C_3H_3Cl_3O_3$ oder $CCl_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CO \cdot OH$, entsteht aus Chloralcyanhydrat, $CCl_3 \cdot CH < \begin{matrix} O \\ C \end{matrix} \begin{matrix} H \\ N \end{matrix}$, und HCl als krystallinische, leichtlösliche Masse.

Eine besondere Modifikation der Gärungsmilchsäure ist die Fleisch- oder Para-Milchsäure, die im Muskelfleisch vorkommt. Man gewinnt sie aus dem Fleischextrakt, indem man die alkoholische Lösung desselben eindampft und wieder mit Alkohol extrahiert. Durch Schwefelsäure wird aus der eingedampften Lösung die Fleischmilchsäure frei gemacht und dann in Äther gelöst. Sie ist der gewöhnlichen Milchsäure sehr ähnlich, unterscheidet sich aber dadurch, dass ihre Lösung die Polarisationsebene nach rechts dreht, während die gewöhnliche optisch inaktiv ist. Ihr Kalksalz krystallisiert mit $4H_2O$ (statt mit $5H_2O$) und ihr Zinksalz mit $2H_2O$ (statt mit $3H_2O$).

Äthylenmilchsäure oder β -Oxypropionsäure, $CH_2 \cdot OH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$, wird erhalten durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von β -Jodpropionsäure mit Silberoxyd oder Kalk. Sie ist ein löslicher Sirup, der beim Erhitzen weder das Anhydrid noch Lactid, sondern Acrylsäure gibt; ihr Zinksalz ist leichter löslich als das der Gärungsmilchsäure.

Das Alanin ist α -Amidopropionsäure $\text{CH}_3.\text{CH}.\text{NH}_2.\text{CO}.\text{OH}$. Es entsteht aus α -Chlorpropionsäure und H_3N , oder aus Aldehydammoniak durch Blausäure und Salzsäure, nachdem man die erhaltene salzsaure Verbindung durch Bleioxyd oder Silberoxyd zersetzt hat. Das Alanin bildet lösliche Krystalle von süßem Geschmack und verbindet sich wie das Glycocoll mit Basen und Säuren zu Salzen. Die β -Amidopropionsäure, $\text{CH}_2.\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{OH}$, wird aus β -Jodpropionsäure durch Erhitzen mit H_3N gewonnen, in Prismen krystallisierend.

3) Oxybuttersäuren, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$. 5 Isomerien sind möglich.

Die α -Oxybuttersäure, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{OH}.\text{CO}.\text{OH}$, entsteht aus α -Brombuttersäure mit Silberoxyd in zerfliesslichen Krystallen.

Die β -Oxybuttersäure entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Acetessigäther, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$, als nicht krystallisierbarer Sirup.

Die γ -Oxybuttersäure ist unbeständig; kann aus Bernstein säurechlorid, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COCl})_2$, durch Natriumamalgam gewonnen werden.

Die α -Oxyisobuttersäure oder Acetonsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}.\text{OH} \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aceton, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CO}$, sowie aus Isobuttersäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali. Sie krystallisiert in leicht löslichen Prismen und destilliert bei 212° .

4) Oxyvaleriansäuren, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$.

Die α -Oxyisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}.\text{OH}.\text{CO}.\text{OH}$, entsteht aus Monobromisovaleriansäure mit Silberoxyd und Wasser in grossen Tafeln, die bei 80° schmelzen und bei 100° sublimieren.

Die α -Amidoisovaleriansäure, $(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}.\text{NH}_2.\text{CO}.\text{OH}$, ist das sogen. Butalanin und findet sich in der Milz und Bauchspeicheldrüse der Ochsen. Sie entsteht durch Kochen von Monobromisovaleriansäure mit Ammoniaklösung und bildet glänzende Blättchen, die sublimierbar sind.

5) Oxycapronsäuren, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$.

Die α -Oxycapronsäure, $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_3.\text{CH}.\text{OH}.\text{CO}.\text{OH}$, wird aus der Amidocapronsäure (Leucin) durch salpetrige Säure gewonnen in Krystallen, die bei 100° sublimieren.

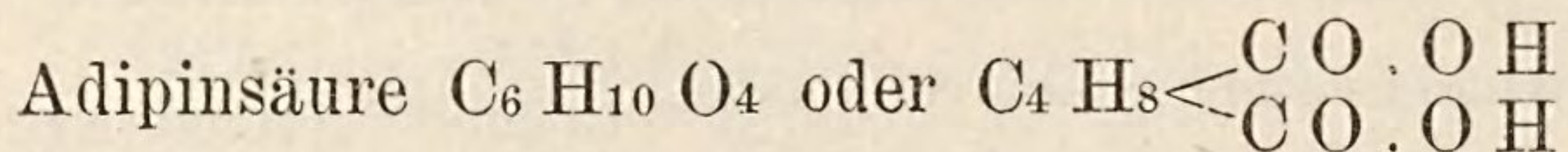
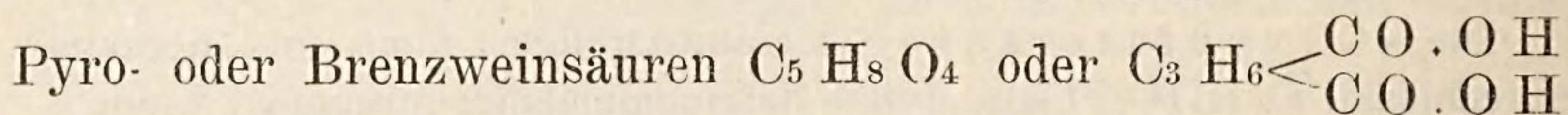
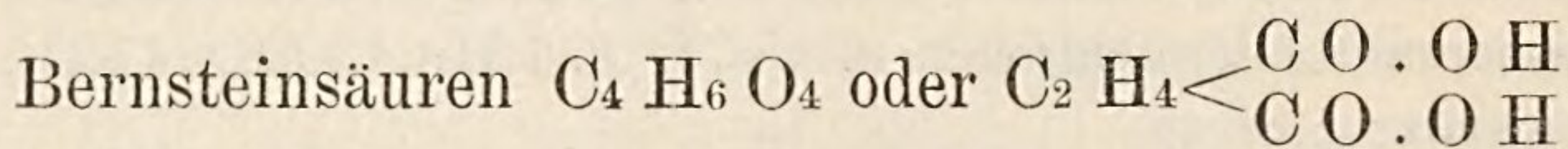
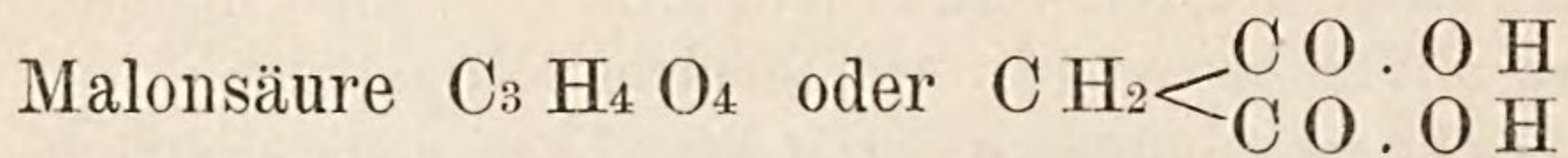
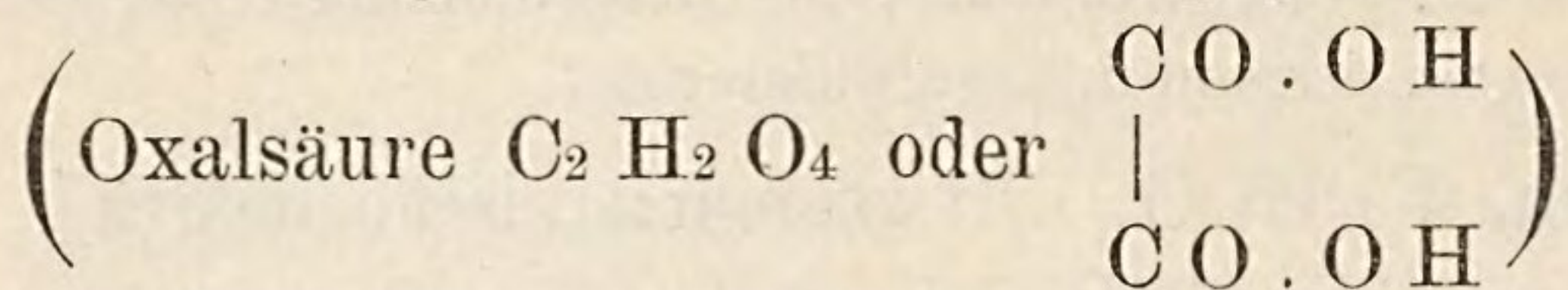
α -Amidocapronsäure oder **Leucin**, $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_3.\text{CH}.\text{NH}_2.\text{CO}.\text{OH}$, findet sich fertig gebildet in vielen tierischen Organen, wie in der Bauchspeicheldrüse, der Leber, der Lunge u. s. w. Das Leucin entsteht auch durch Fäulnis von Käse, Eiweiss u. dgl.; ferner durch anhaltendes Kochen von Hornspänen mit verdünnter Schwefelsäure, Entfernen der letzteren durch Kalk und Eindampfen der Lösung.

Das Leucin bildet Krystallblättchen, die bei 170° schmel-

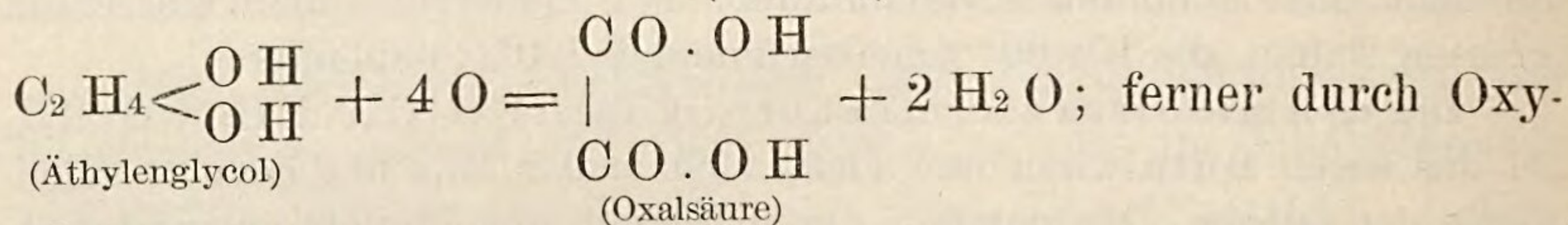
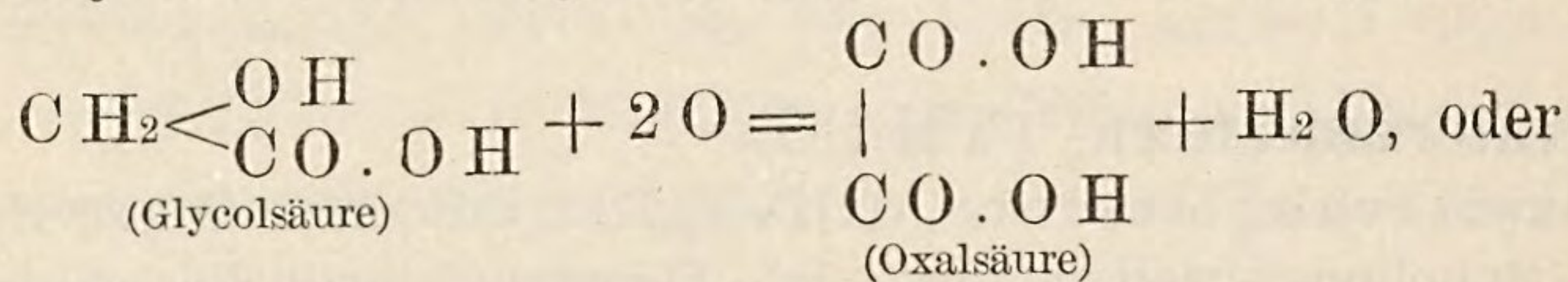
zen und sublimieren; es löst sich in 27 Teilen kalten Wassers und vereinigt sich mit Säuren und Basen zu Salzen.

B. Zweibasische Säuren der zweiwertigen Alkoholradikale.

Dieselben sind nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-2} O_4$ zusammengesetzt. Die Anfangsglieder sind:

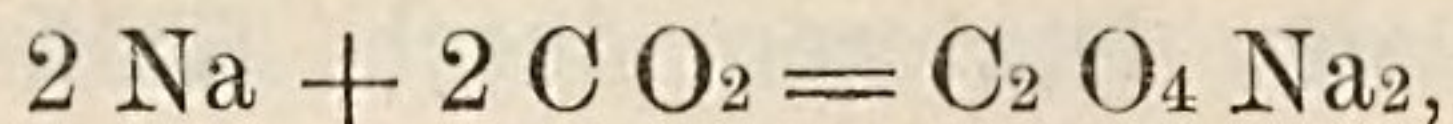


Mit Ausnahme der Oxalsäure sind diese Säuren Verbindungen der Olefine mit zwei Carboxylen. Sie entstehen durch Oxydation der Oxyfettsäuren, sowie der Glycole, z. B.



dation der Fettsäuren durch Salpetersäure. Sie werden auch erhalten durch Verwandlung der Monohalogenderivate der Fettsäuren in Cyanderivate und nachheriges Kochen mit Kalilauge.

1) **Oxalsäure**, $C_2 H_2 O_4$ oder $(C O . O H)_2$. Sie findet sich im Pflanzenreiche sehr häufig, namentlich als Kalium- und Calciumsalz. Das saure oxalsäure Kalium ist im Sauerklee enthalten, weshalb auch die Oxalsäure den Namen Kleesäure führt. Während der Vegetationsperiode ist das Salz im Zellsaft gelöst, woraus es sich dann am Ende der Periode in Krystallen ausscheidet. Oxalsaurer Kalk findet sich ferner im Harn und bildet Blasensteine. Künstlich erhält man Oxalsäure durch Einwirkung von $C O_2$ auf Na bei 350° ; denn



ferner durch Erhitzen von ameisensaurem Natrium nach der Gleichung: $2 C H Na O_2 = C_2 O_4 Na_2 + 2 H$.

Durch Erhitzen von Zucker mit Salpetersäure erhält man Oxalsäure; fabrikmässig wird sie dargestellt durch Erhitzen von Sägespänen mit Ätzkali und Ätznatron auf 200° , Auslaugen mit Wasser, Fällen mit Kalkmilch und Zersetzen des oxalsauren Kalks mit Schwefelsäure.

Die Oxalsäure bildet Prismen von $C_2 H_2 O_4 \cdot 2 H_2 O$, welche leicht verwittern; sie löst sich in 8 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leicht in der Siedhitze. Bei 150° sublimiert die wasserfreie Oxalsäure über. Mit Schwefelsäure erhitzt gibt sie $C O_2$, $C O$ und $H_2 O$.

Von den Salzen sind nur die der Alkalien in Wasser löslich; so ist das neutrale Kalisalz leicht löslich.

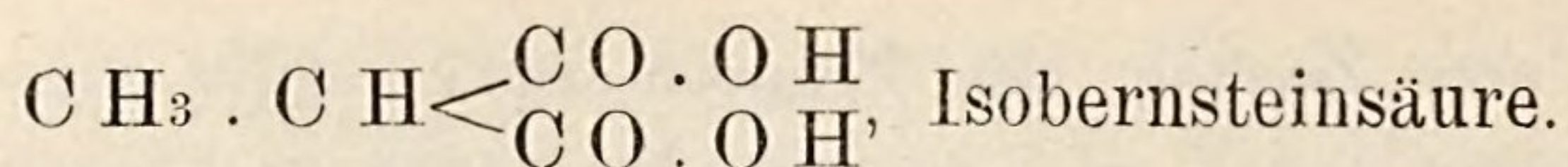
Das saure oxalsaure Kali, sogen. Kleesalz, $C_2 O_4 H K \cdot H_2 O$, bildet luftbeständige Säulen von saurem Geschmack und ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Der oxalsaure Kalk, $C_2 O_4 Ca \cdot H_2 O$, ist in Wasser unlöslich, so dass Kalksalze durch oxalsaure Alkalien gefällt werden, während Magnesiasalze bei Gegenwart von Ammoniaksalzen keine Fällung erleiden.

Von den Estern der Oxalsäure erhält man den Oxalsäuremethylester, $(C H_3)_2 \cdot C_2 O_4$, durch Destillation von Oxalsäure mit Holzgeist und Schwefelsäure in grossen Tafeln, die bei 163° destillieren und leicht löslich sind. Analog erhält man den Oxalsäureäthylester, $(C_2 H_5)_2 \cdot C_2 O_4$, als aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 186° siedet; mit wässrigem $H_3 N$ bildet er Oxamid, $C_2 O_2 \cdot (N H_2)_2$, ein krystallinisches, unlösliches Pulver. Die Oxaminsäure, $C_2 O_2 < \begin{smallmatrix} O H \\ N H_2 \end{smallmatrix}$, wird erhalten durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniums und Ausscheiden mit $H Cl$ als schwer lösliches Pulver.

2) **Malonsäure**, $C_3 H_4 O_4$ oder $C H_2 < \begin{smallmatrix} C O \cdot O H \\ C O \cdot O H \end{smallmatrix}$. Sie wird beim Eindampfen des Rübensaftes in den Pfannen der Zuckerfabriken erhalten; ferner durch Oxydation der Äpfelsäure mit Chromsäure. Man stellt sie dar durch Kochen von Cyanessigsäure mit Kalilauge. Sie bildet grosse Blätter, die bei 132° schmelzen.

Die Dioxymalonsäure oder Mesoxalsäure, $C O < \begin{smallmatrix} C O \cdot O H \\ C O \cdot O H \end{smallmatrix}$, entsteht durch Oxydation von Amidomalonsäure durch J.

3) **Bernsteinsäuren**, $C_4 H_6 O_4$. Hier sind zwei Isomerien möglich: $\begin{smallmatrix} C H_2 \cdot C O \cdot O H \\ | \\ C H_2 \cdot C O \cdot O H \end{smallmatrix}$, Bernsteinsäure und



Bernsteinsäure oder **Äthylendicarbonsäure** ist im Bernstein fertig gebildet enthalten, ferner in ziemlich vielen lebenden Pflanzen, sowie im tierischen Organismus.

Sie bildet sich als Oxydationsprodukt der höheren Fettsäuren und Fette durch Salpetersäure, ferner bei der Fäulnis und Gärung vieler Stoffe, wie der Salze der Äpfelsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, der Weinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, des Zuckers u. s. w.

Früher wurde die Bernsteinsäure aus der bei der Destillation des Bernsteins gewonnenen sauren Flüssigkeit erhalten, gegenwärtig durch Gärung von apfelsaurem Kalk, dem man Wasser und faulen Käse zugesetzt hat, bei $30\text{--}40^\circ$, wobei in etwa 6 Tagen die Gärung beendet ist. Der erhaltene schwer lösliche bernsteinsaure Kalk wird gewaschen und mit Schwefelsäure zersetzt.

Auf synthetischem Wege erhält man Bernsteinsäure durch Behandeln von Äthylencyanid mit Säuren oder Basen; ferner durch Reduktion der Äpfelsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, oder der Weinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, durch HJ.

Sie bildet Prismen und Blättchen von saurem, unangenehmem Geschmack und löst sich in 20 bis 25 Teilen kaltem Wasser, leicht in kochendem. Sie schmilzt bei 180° und beginnt bei 140° zu sublimieren; bei 235° siedet sie, jedoch unter Zersetzung in Wasser und Anhydrid. Die Bernsteinsäure ist eine beständige Säure, die neutrale und saure Salze bildet. Das Kalksalz ist in Wasser schwer löslich; das basische Eisenoxydsalz ist unlöslich, weshalb Eisenchlorid durch bernsteinsaures Alkali gefällt wird.

Bernsteinsäureanhydrid, $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{C O} \\ \text{C O} \end{array} > \text{O}$, wird durch wiederholtes Destillieren von Bernsteinsäure erhalten, oder besser unter Zusatz von wasserfreier Phosphorsäure oder von P Cl_5 . Es bildet bei 145° schmelzende Krystalle und siedet bei 250° . Bernsteinsäurechlorid oder Succinylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{C O} \cdot \text{Cl} \\ \text{C O} \cdot \text{Cl} \end{array}$, entsteht, ähnlich wie das Anhydrid, durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Ueberschuss von P Cl_5 . Es ist eine bei 190° siedende Flüssigkeit, die bei 0° krystallisiert. Mit H_2O gibt es Bernsteinsäure und HCl, mit Natriumamalgam (H im status nascens) Butyrolacton (Bernsteinsäurealdehyd), $\text{C}_2\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ \text{C O} \end{array} > \text{O}$, eine bei 203° siedende Flüssigkeit. Bernsteinsäureamid oder Succin-

amid, $C_2H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot NH_2 \\ CO \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$, entsteht aus dem Äthylester der Bernsteinsäure durch wässriges H_3N als weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

Succinimid, $C_2H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$, entsteht durch Erhitzen des trockenen bernsteinsauren Ammoniums oder des Anhydrids in H_3N . Es bildet leicht lösliche Tafeln, schmilzt bei 126° und siedet bei 288° . Das H-atom im Imid (NH) kann durch Metalle vertreten werden, z. B. $C_2H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NAg$, welches seideglänzende Nadeln bildet. Es besitzt somit das Succinimid einen säureartigen Charakter. Durch Erhitzen mit Barytwasser entsteht das Barytsalz der Succinaminsäure $C_2H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot NH_2 \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$.

Monobrombernsteinsäure, $C_2H_3Br \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$, entsteht durch Erhitzen von Bernsteinsäurelösung mit Brom auf 180° in verschlossenen Röhren; ferner durch Erhitzen von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit konzentriertem HBr nach der Gleichung $C_4H_4O_4 + HBr = C_2H_3Br \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$. Sie bildet leicht lösliche Krystalle. Durch Kochen mit H_2O bildet sich wieder Fumarsäure und HBr.

Dibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2 \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$, entsteht, ähnlich wie die Monobrombernsteinsäure, jedoch mit der doppelten Menge Brom, sowie aus Fumarsäure durch zwei Atome Brom. Sie bildet schwer lösliche, farblose Krystalle von stark sauren Eigenschaften. Ihre Salze zersetzen sich durch Kochen mit H_2O , wobei inaktive Weinsäure (Dioxybernsteinsäure) entsteht.

Isobernsteinsäure oder **Äthylidendicarbonsäure**, $CH_3 \cdot CH \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$, wird erhalten durch Kochen von Cyanpropionsäure mit Alkalien, Freimachen mit Schwefelsäure und Lösen in Äther. Sie ist leicht löslich, stark sauer schmeckend und bildet farblose Nadeln, die bei 130° schmelzen und bei 150° sich in CO_2 und Propionsäure zersetzen. Ihre löslichen Salze fällen Eisenchlorid nicht.

Oxybernsteinsäuren. Zur Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, gehören die Monooxybernsteinsäure oder Äpfelsäure, $C_4H_6O_5$, und die Dioxybernsteinsäuren: Weinsäure und Traubensäure, $C_4H_6O_6$.

Äpfelsäure oder **Oxybernsteinsäure**, $C_4H_6O_5$ oder $C_2H_3 \cdot OH \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$, findet sich im Saft der unreifen Äpfel sowie besonders in den Vogelbeeren. Der Saft der sich eben rötenden Vogelbeeren wird ausgepresst und gekocht, dann filtriert und mit Kalkmilch versetzt. Durch Salpetersäure wird das neutrale Kalksalz in den besser krystallisierenden sauren

äpfelsauren Kalk verwandelt, letzterer durch essigsaures Blei als schwer lösliches äpfelsaures Blei gefällt und dieses durch H_2S zerlegt. Künstlich wird sie erhalten durch Kochen von Monobrombernsteinsäure mit Silberoxyd, oder durch Erhitzen von Fumarsäure mit Natronlauge, oder durch unvollständige Reduktion von Weinsäure und Traubensäure durch HJ .

Die Äpfelsäure gibt zur Sirupsdicke konzentriert in der Kälte eine körnige Masse, die an der Luft zerfliesslich ist und bei 100° schmilzt. Sie bildet neutrale und saure Salze.

Die aus Vogelbeeren gewonnene, natürliche Äpfelsäure dreht in wässriger Lösung den polarisierten Lichtstrahl nach links; die aus Fumarsäure erhaltene ist inaktiv.

Durch Erhitzen der Äpfelsäure auf 180° zersetzt sie sich in Fumarsäure, Maleinsäure und H_2O , durch Schwefelsäure in Fumarsäure und H_2O .

Die Fumarsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ oder $\text{C}_2\text{H}_2<\begin{smallmatrix}\text{CO}\cdot\text{OH} \\ \text{CO}\cdot\text{OH}\end{smallmatrix}$, bleibt bei der Destillation der Äpfelsäure als Rückstand, während die gleich zusammengesetzte Maleinsäure überdestilliert. Sie findet sich im freien Zustand in vielen Pflanzen, besonders im isländischen Moos (*Fumaria officinalis*). Sie bildet schwerlösliche Krystalle von stark saurem Geschmack und sublimiert bei 200° , wobei sie jedoch in Maleinsäureanhydrid und H_2O zerfällt. Die Maleinsäure bildet leicht lösliche Prismen, die bei 130° schmelzen und bei dieser Temperatur allmählich in Fumarsäure übergehen, während bei 160° das Anhydrid der Maleinsäure $\text{C}_2\text{H}_2<\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{CO}\end{smallmatrix}>\text{O}$ entsteht, welches bei 196° siedet und in Nadeln krystallisiert.

Die Asparaginsäure, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)<\begin{smallmatrix}\text{CO}\cdot\text{OH} \\ \text{CO}\cdot\text{OH}\end{smallmatrix}$, steht zur Äpfelsäure in derselben Beziehung, wie das Glycocoll $\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ zur Glycolsäure $\text{CH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$; wie Glycocoll Amido-Essigsäure ist, so ist die Asparaginsäure Amidobernsteinsäure. Sie findet sich in der Melasse des Rübenzuckers und entsteht aus Eiweisstoffen durch verdünnte Schwefelsäure. Man erhält sie aus ihrem Amid, dem Asparagin, durch Kochen mit Alkalien und Säuren. Sie bildet Krystalle und gibt mit Alkalien und mit Säuren Salze. Das Asparagin,

$\text{C}_2\text{H}_3\cdot\text{NH}_2<\begin{smallmatrix}\text{CO}\cdot\text{OH} \\ \text{CO}\cdot\text{NH}_2\end{smallmatrix}$, ist das Amid der Asparaginsäure und findet sich in den Spargeln (*Asparagus*), im Süssholz, in der Runkelrübe, in den Knollen der Kartoffeln, in den Keimen des Getreides u. s. w.; besonders reich in den Keimen der Wicken, aus deren Saft es gewonnen wird durch Einkochen und Krystallisieren. Es bildet grosse Krystalle, ist in Wasser leicht löslich und gibt mit Basen und Säuren Salze.

Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure,

$C_4 H_6 O_6$ oder $C_2 H_2 . (O H)_2 < \begin{matrix} C O . O H \\ C O . O H \end{matrix}$. Dieselbe findet sich besonders im Traubensaft und bildet bei der Gärung des Mostes einen Ansatz von Weinstein (saures weinsaures Kalium) an den Fässern. Letzterer löst sich in ungefähr 200 Teilen Wasser und ist in Alkohol unlöslich, so dass er sich bei der Gärung des Mostes infolge der Alkoholbildung unlöslich ausscheidet.

Der rohe Weinstein ist eine dunkel gefärbte Masse, durch Lösen in heissem Wasser und wiederholtes Umkrystallisieren wird er gereinigt. Zur Gewinnung der Weinsäure versetzt man die heisse Lösung des Weinstein mit Kreide, wodurch unlöslicher weinsaurer Kalk und leicht lösliches neutrales weinsaures Kalium erhalten wird; aus letzterer Lösung fällt man durch $Ca Cl_2$ gleichfalls weinsauren Kalk. Diese beiden Niederschläge von weinsaurem Kalk werden gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die konzentrierte Lösung der Weinsäure zum Krystallisieren gebracht.

Synthetisch erhält man Weinsäure aus dibrombernsteinsaurem Natron durch Kochen mit $H_2 O$ oder Silberoxyd; diese ist jedoch optisch unwirksam.

Von der Weinsäure sind gemäss des optischen Verhaltens 4 Modifikationen, jedoch von derselben Struktur, anzunehmen:

a) Die gewöhnliche Weinsäure oder **Rechtsweinsäure**, die aus dem Weinstein erhalten wird, bildet grosse, rhombische Säulen und besitzt einen angenehm sauren Geschmack. Sie löst sich in $1\frac{1}{2}$ Teilen kaltem Wasser; ihre Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts. Sie schmilzt bei 135° und bildet dann eine amorphe Masse von Metaweinsäure; bei stärkerem Erhitzen bilden sich verschiedene Säuren je nach der Temperatur. Durch Erwärmen mit $H J$ wird die Weinsäure, $C_4 H_6 O_6$, reduziert zu Äpfelsäure, $C_4 H_6 O_5$, und Bernsteinsäure, $C_4 H_6 O_4$.

Die Weinsäure findet Anwendung zu Brausepulvern, zur Füllung des Liebigschen Gaskrugs und zur Herstellung pharmazeutischer Präparate.

Von den Salzen der Weinsäure sind am wichtigsten:

Das **neutrale weinsaure Kalium**, $C_4 H_4 K_2 O_6$; es ist leicht löslich und wird aus dem sauren Salz durch Neutralisieren mit $K_2 C O_3$ erhalten.

Das saure weinsaure Kalium, $C_4 H_5 K O_6$, ist der gereinigte Weinstein (Cremor tartari) und wird auch als Niederschlag erhalten aus Kalisalz durch Überschuss von Weinsäure; es löst sich in 200 Teilen kaltem und in 15 Teilen siedendem Wasser; dagegen ist es in Alkohol unlöslich. Durch Erhitzen bildet es $K_2 C O_3$ und Kohle.

Das weinsaure Kalium — Natrium oder Seignettesalz, $C_4 H_4 K Na O_6 + 4 H_2 O$, erhält man aus Weinsteinlösung und Soda; es krystallisiert sehr gut in grossen Säulen.

Das weinsaure Antimon-Kalium oder der Brechweinstein, $C_4 H_4 . Sb O . K O_6$, wird durch Kochen von Antimonoxyd mit Weinsteinlösung erhalten in Säulen; es ist ein seit 1631 verwendetes Arzneimittel.

Der weinsaure Kalk, $C_4 H_4 Ca O_6 + 4 H_2 O$, ist schon erwähnt worden; er ist in Wasser sehr schwer löslich, dagegen löslich in kalter Kalilauge; beim Kochen trübt sich diese Lösung gallertartig.

b) Die Links- oder Antiweinsäure kann, wie gleich erwähnt werden wird, aus der Traubensäure erhalten werden, und zeigt mit der gewöhnlichen Weinsäure die grösste Ähnlichkeit. Jedoch dreht ihre Lösung den polarisierten Lichtstrahl nach links.

c) Die Traubensäure ist optisch inaktiv und findet sich neben der Weinsäure im Traubensaft. Sie wird aus den Mutterlaugen der Weinsäurebereitung gewonnen bei den späteren Krystallisationen. Die Krystalle der Traubensäure unterscheiden sich von denen der Weinsäure sofort dadurch, dass sie verwittern und undurchsichtig werden; dieselben enthalten 1 Molekül $H_2 O$, während die Weinsäurekrystalle frei von Wasser sind. Künstlich entsteht sie durch Oxydation von Mannit oder Schleimsäure mit Salpetersäure, aus Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd u. s. w. Am leichtesten erhält man die Traubensäure durch Erhitzen der Weinsäure mit wenig $H_2 O$ auf 175^0 neben der inaktiven Weinsäure (Mesoweinsäure) und Reinigung durch Krystallisation.

Sättigt man die Lösung von saurem traubensaurem Natrium mit $H_3 N$ und lässt krystallisieren, so sieht man, dass verschiedene Krystalle insofern entstehen, als bei den einen die hemiëdrischen Flächen an der rechten, bei den anderen an der linken Seite liegen. Trennt man dieselben durch Auslesen, so

erhält man aus den einen die Rechtsweinsäure, aus den andern die Linksweinsäure. Durch Mischen von gleichen Mengen von Rechts- und Linksweinsäure erhält man wieder Krystalle, die Traubensäure sind.

d) **Inaktive oder Meso-weinsäure.** Sie ist optisch unwirksam und bildet sich durch Erwärmen von Weinsäure mit wenig Wasser auf 165° ; man trennt sie von der Weinsäure und Traubensäure durch die Löslichkeit ihres sauren Kalisalzes. Sie krystallisiert in Prismen; durch Erhitzen auf 170° geht sie in gewöhnliche Weinsäure über.

4) **Brenz- oder Pyroweinsäure, $C_5 H_8 O_4$ oder**

$C_3 H_6 < \begin{smallmatrix} C O \cdot O H \\ C O \cdot O H \end{smallmatrix}$, ist Propylendicarbonsäure und wird erhalten aus dem Destillat, das beim Erhitzen der Weinsäure, die zweckmässig mit Bimsteinpulver gemengt wird, entsteht. Das wässrige Destillat wird von der darauf schwimmenden Ölschichte befreit, konzentriert und die erhaltene Krystallmasse durch Umkrystallisieren gereinigt. Ferner erhält man sie aus Propylencyanid durch Erhitzen mit Basen oder Säuren; geradeso wie aus Äthylencyanid Bernsteinsäure entsteht.

Sie krystallisiert in Säulen, die bei 110° schmelzen und rasch erhitzt das Anhydrid liefern; in Wasser ist sie leicht löslich und bildet Salze, welche denen der Bernsteinsäure ähnlich sind. Ausser der Propylendicarbonsäure sind noch 3 damit isomere Brenzweinsäuren bekannt.

5) **Adipinsäure, $C_6 H_{10} O_4$ oder $C_4 H_8 < \begin{smallmatrix} C O \cdot O H \\ C O \cdot O H \end{smallmatrix}$, ist Bu-**tandicarbonsäure und entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fette. Sie wird erhalten beim Erhitzen von feinverteiltem Silber mit β -Jodpropionsäure bei 130° . Sie krystallisiert, schmilzt bei 148° und ist in Wasser löslich. Ausser der Butandicarbonsäure sind noch 8 isomere Adipinsäuren möglich.

Die höheren Glieder der Säurenreihe $C_n H_{2n-2} O_4$ haben untergeordnete Bedeutung.

Den Amiden der Oxalsäure und Malonsäure reihen sich an:

Die Harnsäure und ihre Derivate.

Die **Harnsäure, $C_5 H_4 N_4 O_3$** , kann von der Malonsäure, $C_3 H_4 O_4$, resp. der Dioxymalonsäure oder Mesoxalsäure (siehe Seite 83), $C_3 H_2 O_5$, abgeleitet werden.

Die Harnsäure findet sich im Harn des Menschen und fast aller Tiere, besonders der Insekten und Vögel (Guano) und in den Exkrementen der Schlangen. Die vom Menschen täglich abgeschiedene Harnsäure beträgt etwa $\frac{1}{2}$ g. Einzelne Harnsteine bestehen fast nur aus Harnsäure.

Am leichtesten gewinnt man die Harnsäure aus Schlangensexkrementen und aus Guano. Erstere werden mit Kalilauge gekocht und dann wird das Filtrat mit HCl angesäuert, wodurch sich die Harnsäure krystallinisch ausscheidet. Den Guano kocht man mit verdünnter Boraxlösung und fällt die Harnsäure durch HCl.

Künstlich erhält man Harnsäure durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff auf 200° .

Die Harnsäure bildet kleine Krystalle, die 15,000 Teile kaltes und 1800 Teile siedendes Wasser zur Lösung brauchen. In der Harnsäure können 2 H-atome durch einwertige Metalle ersetzt werden, so dass damit neutrale und saure Salze entstehen. Die neutralen Salze von K und Na, z. B. $C_5H_2K_2N_4O_3$, sind löslich, die sauren, wie $C_5H_3KN_4O_3$, sind schwer löslich.

Mit kalter Salpetersäure zerfällt die Harnsäure in Harnstoff und Alloxan, mit heisser in Parabansäure, Wasser und Kohlensäure.

Das **Alloxan** oder Mesoxalylharnstoff,

$C_4H_2N_2O_4$ oder $CO \begin{array}{c} \text{NH} \cdot CO \\ \text{NH} \cdot CO \end{array} CO$, entsteht aus Harnsäure und kalter Salpetersäure von 1,4 spez. G. Die erhaltenen Krystalle werden umkrystallisiert, wobei die Mutterlauge Alloxantin enthält. Es bildet leicht lösliche Krystalle von stark saurer Reaktion. Eisenvitriol färbt die Lösung tief blau. Das erwähnte **Alloxantin**, $C_8H_4N_4O_7$, entsteht durch Reduktion des Alloxans und bildet Krystalle, die in H_3N -haltiger Luft rot werden. Die **Alloxansäure**, $C_4H_4N_2O_5$, enthält Alloxan $+ H_2O$; ihre Salze entstehen durch Einwirkung von Lösungen der Basen auf Alloxan. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure erhält man die Alloxansäure als leicht lösliche Masse von stark saurer Reaktion.

Die **Parabansäure** oder Oxalylharnstoff,

$C_3H_2N_2O_3$ oder $CO \begin{array}{c} \text{NH} \cdot CO \\ | \\ \text{NH} \cdot CO \end{array}$ wird durch Eindampfen der Harnsäure

mit Salpetersäure gewonnen, ferner aus Harnstoff und Oxalsäure durch Phosphoroxychlorid. Sie bildet lösliche Nadeln von saurer Reaktion. Durch Einwirkung wässriger Basen nimmt sie H_2O auf und bildet die **Oxalursäure**, $C_3H_4N_2O_4$ oder $CO \begin{array}{c} \text{NH} \cdot CO \cdot CO \cdot OH \\ \text{NH}_2 \end{array}$, deren Salze schwer löslich sind und gut krystallisieren.

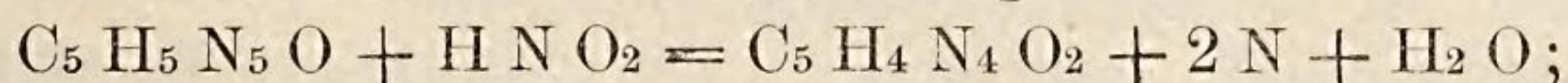
Das **Murexid**, $C_8 H_4 . N H_4 . N_5 O_6$, ist das Ammoniumsalz der P u r p u r s ä u r e, $C_8 H_5 N_5 O_6$, die im freien Zustand nicht besteht, sondern zerfällt. Es krystallisiert in glänzend grünen Blättchen, die bei durchfallendem Licht rot erscheinen. Warmes Wasser löst es mit Purpurfarbe, Kalilauge mit violetter. Es bildet sich aus dem Alloxantin und $H_3 N$ bei 100^0 , sowie durch Eindampfen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure bis nahe zur Trockne und Behandeln mit $H_3 N$. Durch diese Reaktion lassen sich noch Spuren von Harnsäure erkennen.

An die Harnsäure reihen sich an das Guanin, sowie seine Derivate: das Guanidin, Xanthin, Dimethylxantin (Theobromin) und Trimethylxantin (Caffein oder Thein).

Guanin, $C_5 H_5 N_5 O$, findet sich im Guano, in der Bauchspeicheldrüse u. s. w. Zur Gewinnung aus Guano, worin kaum ein Proz. Guanin, wird derselbe mit Kalkmilch solange gekocht, bis sich letztere nicht mehr braun färbt. Der Rückstand enthält dann Harnsäure und Guanin und wird durch kochende Sodalösung gelöst. Das Filtrat wird mit essigsaurem Natron und HCl versetzt, und der erhaltene Niederschlag von Guanin und Harnsäure mit kochender, verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch salzsaures Guanin in Lösung geht, während die Harnsäure zum grössten Teil ungelöst bleibt. Die Krystalle von salzsaurem Guanin werden durch $H_3 N$ zerlegt.

Das Guanin ist ein in Wasser, Alkohol, Äther und Ammoniak unlösliches Pulver, das mit Säuren und Basen gut krystallisierende Verbindungen liefert. Durch salpetrige Säure liefert es Xanthin, $C_5 H_4 N_4 O_2$; mit HCl und $KClO_3$ Parabansäure und Guanidin $C H_5 N_3$.

Xanthin, $C_5 H_4 N_4 O_2$, findet sich im Harn und in Harnsteinen, im Muskelfleisch und vielen Organen. Es entsteht, wie schon erwähnt wurde, aus Guanin und $H N O_2$ nach der Gleichung:



ferner aus Harnsäure durch Natriumamalgam. Es ist ein in Wasser fast unlösliches Pulver und bildet mit Säuren und Basen krystallisierbare Verbindungen. Die Bleiverbindung $C_5 H_2 N_4 O_2 Pb$ gibt mit Jodmethyl auf 100^0 erhitzt Theobromin $C_7 H_8 N_4 O_2$.

Guanidin, $C H_5 N_3$ oder $\begin{smallmatrix} H_2 N \\ H_2 N \end{smallmatrix} > C = N H$, ist Carbdiamid — imid und entsteht in schon besprochener Weise aus Guanin durch HCl und $KClO_3$ nach der Gleichung:

$C_5 H_5 N_5 O + 3 O + H_2 O = C H_5 N_3 + C O_2 + C_3 H_2 N_2 O_3$ (Parabansäure), ferner durch Erhitzen von Jodcyan und $H_3 N$.

Es bildet leicht lösliche Krystalle und ist eine starke Base.

Theobromin, $C_7 H_8 N_4 O_2$, ist Dimethylxantin $C_5 H_2 (C H_3)_2 N_4 O_2$ und entsteht, wie schon bei Xantin erwähnt wurde. Dieses Alkaloid findet sich in den Kakaobohnen, woraus es neben Gerbsäure durch Kochen mit Wasser ausgezogen wird; die Gerbsäure fällt man mit Bleiessig, letzteren durch $H_2 S$ und extrahiert aus dem eingedampften Rückstand des Theo-

bromin mit starker Salzsäure und fällt es durch H_2O . Es ist ein ziemlich schwer lösliches Pulver von bitterem Geschmack und neutraler Reaktion, bildet aber mit Säuren Salze. Die Silberverbindung, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}$, gibt mit Jodmethyl auf 100° erhitzt das **Caffein** oder **Thein**, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$, welches Trimethylxantin $\text{C}_5\text{H}(\text{C}\text{H}_3)_3\text{N}_4\text{O}_2$ ist. Dieses Alkaloid findet sich im Kaffee und Thee. Die Kaffeebohnen enthalten unter 1 Proz., die Theeblätter 2 bis 6 Proz. Man erhält es aus dem Thee durch Kochen mit Wasser, Zusatz von Bleiessig zur Lösung, Einleiten von H_2S , Eindampfen des Filtrates und Extrahieren des Rückstandes mit heissem Alkohol. Es bildet seideglänzende Nadeln von bitterem Geschmack, die in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Es wirkt sehr giftig und verursacht in kleinen Dosen Zittern und Herzklopfen. Es schmilzt bei 225° und sublimiert dann. Es bildet mit Säuren Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

Von dem so eben erwähnten Guanidin derivieren: Guanidinessigsäure oder Glycocyamin; Glycocyamidin; Kreatin und Kreatinin.

Glycocyamin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$, entsteht aus Cyanamid, $\text{C}\text{N} \cdot \text{N}\text{H}_2$, und Glycocoll und hat die Strukturformel $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}\text{H}_2 \\ = \text{N}\text{H} \\ \searrow \text{N}\text{H} \cdot \text{C}\text{H}_2 \cdot \text{C}\text{O} \cdot \text{O}\text{H} \end{array}$. Es bildet lösliche Krystalle und gibt mit Säuren und Basen Verbindungen. Erhitzt man die salzsaure Verbindung auf 160° , so entsteht die HCl -Verbindung von **Glycocyamidin**, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$, welches sich durch ein Minus von H_2O von Glycocyamin unterscheidet. Seine Strukturformel ist $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}\text{H} \cdot \text{C}\text{O} \\ = \text{N}\text{H} \\ \searrow \text{N}\text{H} \cdot \text{C}\text{H}_2 \end{array}$. Es bildet alkalisch reagierende Blättchen.

Von diesen beiden Verbindungen sind Methylderivate die in physiologischer Beziehung höchst wichtigen zwei Körper: Kreatin und Kreatinin.

Das Kreatin ist Methylglycocyamin $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}\text{H}_2 \\ = \text{N}\text{H} \\ \searrow \text{N}(\text{C}\text{H}_3) \cdot \text{C}\text{H}_2 \cdot \text{C}\text{O} \cdot \text{O}\text{H} \end{array}$, und das Kreatinin Methylglycocyamidin $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}\text{H} - \text{C}\text{O} \\ = \text{N}\text{H} \\ \searrow \text{N}(\text{C}\text{H}_3) \cdot \text{C}\text{H}_2 \end{array}$.

Kreatin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, oder Methylglycocyamin wurde zuerst in der Fleischflüssigkeit entdeckt; es findet sich ferner im Gehirn, Blut, Harn u. s. w. Man erhält es aus dem Fleischextrakt durch Kochen mit Wasser, Zusatz von Barytwasser zur Fällung der Phosphorsäure, Fällen des Baryts mit CO_2 und Eindampfen des Filtrats. Aus dem Rückstand wird das Kreatin durch Umkrystallisieren aus Wasser gewonnen. Künstlich erhält man es aus wässriger Lösung von Methylglycoll (Sarkosin, s. Seite 79) und Cyanamid.

Es bildet mit 1 H_2O glänzende Säulen, die unlöslich in Alkohol, schwer in kaltem und leicht in kochendem Wasser löslich

sind. Es schmeckt bitter und reagiert neutral. Mit Säuren bildet es Salze. Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin. Mit Säuren erhitzt verliert es $1 \text{ H}_2\text{O}$ und bildet

Kreatinin, $\text{C}_4 \text{H}_7 \text{N}_3 \text{O}$, oder Methylglycocyamidin. Es findet sich nicht im Fleisch, dagegen im Harn und besonders im Kalbsharn. Man versetzt den Harn mit Ca Cl_2 und Kalkmilch zur Fällung der Phosphate, dampft das Filtrat stark ein, trennt die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Salzen und setzt derselben Chlorzink zu, wodurch Kreatinin-Chlorzink in Krystallen sich abscheidet, welches mit Bleihydroxyd rasch gekocht Kreatinin liefert. Von mitvorhandenem Kreatin wird es durch absoluten Alkohol getrennt, worin Kreatin unlöslich ist.

Es bildet Säulen, die leichter löslich sind als Kreatin, besonders in kochendem Alkohol. Es ist eine starke Base, reagiert alkalisch, treibt $\text{H}_3 \text{N}$ aus den Ammoniaksalzen aus und bildet mit Säuren Salze. Mit Zn Cl_2 bildet es das schwerlösliche Kreatinin-Chlorzink $(\text{C}_4 \text{H}_7 \text{N}_3 \text{O})_2 \cdot \text{Zn Cl}_2$, oder bei Gegenwart von H Cl das $(\text{C}_4 \text{H}_7 \text{N}_3 \text{O} \cdot \text{H Cl})_2 \cdot \text{Zn Cl}_2$.

Durch Einwirkung von Basen, wie durch Kochen mit Bleioxyd, geht es in Kreatin über.

Die Verbindungen der dreiwertigen Alkoholradikale.

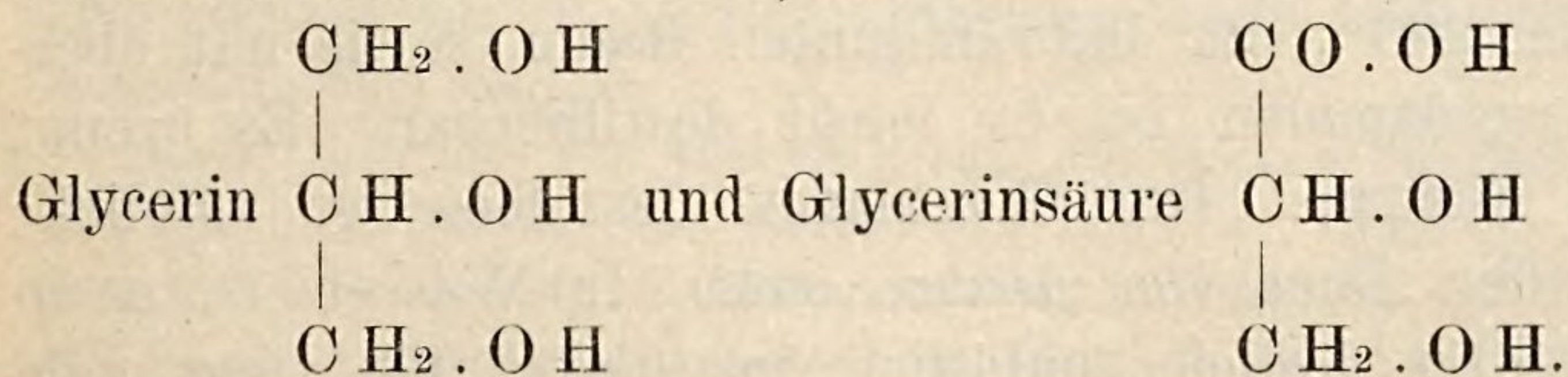
Die auf Seite 11 erwähnten dreiwertigen Radikale können, wie dortselbst schon bemerkt wurde, nicht frei auftreten.

Die Alkohole dieser Gruppe enthalten 3 Hydroxyle verbunden mit dem dreiwertigen Radikal; der wichtigste derselben ist das Glycerin oder der Propenylalkohol.

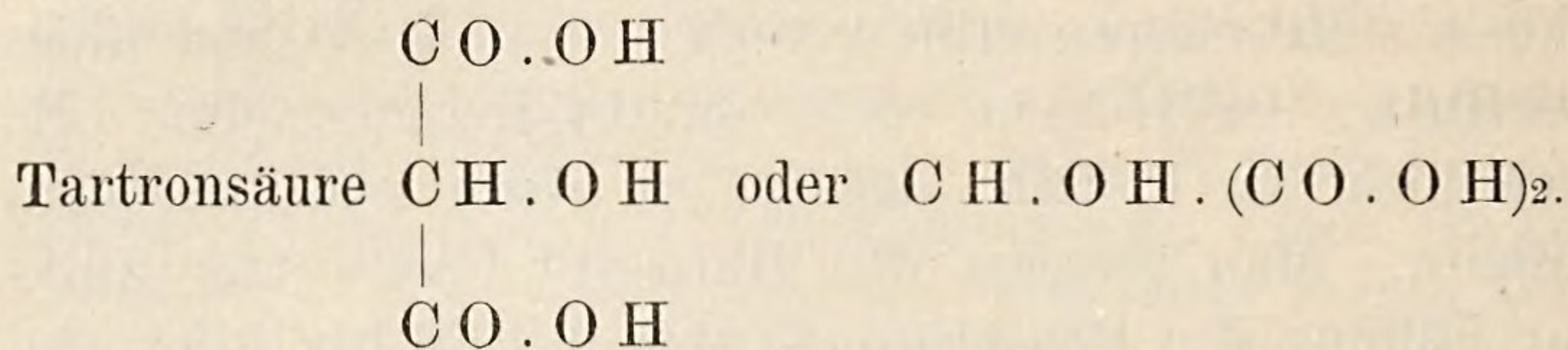
Die Beziehungen der ein-, zwei- und dreiwertigen Alkohole zum betreffenden Kohlenwasserstoff zeigt folgender Vergleich: Es derivieren vom Kohlenwasserstoff $\text{C}_3 \text{H}_8$ (Propan)

der einwertige Propylalkohol $\text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{O H}$
 der zweiwertige Propylenalkohol oder Propylenglycol $\text{C}_3 \text{H}_6 \cdot (\text{O H})_2$
 der dreiwertige Propenylalkohol oder Glycerin $\text{C}_3 \text{H}_5 \cdot (\text{O H})_3$.

Ersetzt man in den dreiwertigen Alkoholen eine Alkoholgruppe $\text{C H}_2 \cdot \text{O H}$ durch eine Carboxylgruppe $\text{C O} \cdot \text{O H}$ so entstehen einbasische Säuren, z. B.



Durch Ersatz von 2 Alkohol- durch 2 Hydroxylgruppen entstehen zweibasische Säuren, z. B.

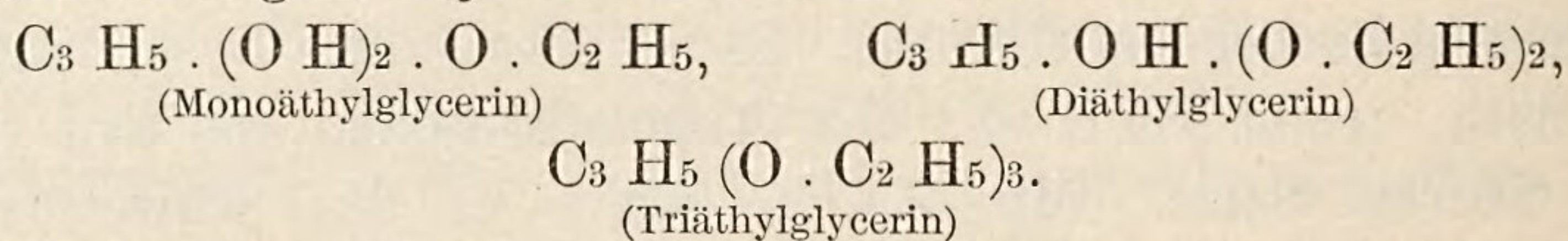


Dreibasische Säuren enthalten 3 Carboxylgruppen, z. B.

Formyltricarbonsäure $\text{CH} \cdot (\text{CO.OH})_3$ und

Tricarballysäure $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot (\text{CO.OH})_3$.

In den dreiwertigen Alkoholen können bis zu 3 H-atome durch Alkoholradikale ersetzt werden; so leiten vom Glycerin z. B. sich folgende gemischte Äther ab:



Treten Säureradikale an Stelle von H, so entstehen Ester,

z. B. $\text{C}_3\text{H}_5 (\text{O} \cdot \text{N O}_2)_3$, Salpetersäureglycerinester;

$\text{C}_3\text{H}_5 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, Monoacetin;

$\text{C}_3\text{H}_5 \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$, Triacetin.

Das Anfangsglied der dreiwertigen Alkohole ist das dreiwertige Radikal C_3H_5 , Glyceryl, enthaltende.

Glycerin oder Ölsüßs, $\text{C}_3\text{H}_5 (\text{OH})_3$. Dasselbe ist seit 1779 bekannt. Es findet sich in fast allen Fetten und Ölen (s. Seite 25) und wird als Nebenprodukt bei der Seifenbereitung (s. Seite 25) und der Stearinfabrikation (s. Seite 71) in grosser Menge erhalten. Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf wird daraus im grossen Glycerin gewonnen. Völlig rein erhält man es durch wiederholte Destillation im Vacuum. Auch bei der Alkoholgärung des Zuckers bildet sich stets etwas Glycerin, so dass alle gegorenen Flüssigkeiten auch Glycerin enthalten.

Es ist eine farblose, dicke Flüssigkeit von 1,27 spez. G.; erst unter -40° wird es fest und dient deshalb z. B. zum Füllen von Gasuhren, welche in ungeheizten Räumen stehen. Es siedet bei 290° ; im luftverdünnten Raum sowie mit überhitzten Wasserdämpfen ist es leicht destillierbar. Es brennt mit blauer Flamme. Der Geschmack desselben ist süsslich; daher auch der Name von γλυκύς, süß. In Wasser ist es in jedem Verhältnis löslich, unlöslich in Äther. Es dient zum

Versüssen von Wein und Bier, zum Einreiben, um die Haut geschmeidig zu machen und zur Herstellung des Nitroglycerins.

Beim Erhitzen mit Wasser entziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure oder P_2O_5 , gibt Glycerin Acrolein, C_3H_4O ; bei gemässigter Oxydation entstehen zunächst, wie schon erwähnt wurde, die einbasische Glycerinsäure und die zwei-basische Tartronsäure; durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhält man ameisensaures und essigsaures Kalium.

Nitroglycerin oder Salpetersäureglycerinester, $C_3H_5(O.NO_2)_3$, erhält man durch Eintropfen von $\frac{1}{2}$ Teil Glycerin in ein gut gekühltes Gemisch von 2 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil rauchender Salpetersäure. Das Ganze wird dann in Überschuss von kaltem Wasser gegossen, wobei sich das Nitroglycerin als ein unlösliches Öl ausscheidet. Es ist farblos, von 1,6 spez. G., gefriert in der Kälte, löst sich nicht in Wasser, dagegen in Holzgeist und Äther. Durch Schlag und Knallzünder explodiert es heftig; seine Verwendung im flüssigen Zustand als Sprengöl ist verboten. Für Sprengzwecke findet es ausgedehnte Anwendung als feste Masse, die dadurch erzeugt wird, dass man das Sprengöl durch feste Körper aufsaugt. Dazu dient vor allem die Infusorienerde oder Kieselguhr der Lüneburger Heide, von welcher 25 Teile 75 Teile Nitroglycerin fest halten. Dieses Präparat ist der bekannte Dynamit (Nr. I). Die Wirkung desselben beim Sprengen ist 7 bis 10 mal grösser als die des Schiesspulvers.

Aufsaugungen von Nitroglycerin durch selbst explosible Stoffe, wie z. B. durch nitrierte Sägspäne u. s. w. nennt man Dualin.

Die aus Nitroglycerin mit Collodiumwolle erhaltene gummi-ähnliche Masse heisst Sprenggelatine.

Chlorhydrine. Das α -Monochlorhydrin, $C_3H_5(OH)_2.Cl$, entsteht durch Erwärmen von Glycerin mit HCl als dicke Flüssigkeit. Das α -Dichlorhydrin, $C_3H_5.OH.Cl_2$, erhält man aus Glycerin und Bleiessig durch Sättigung mit HCl und Destillation als Öl von ätherischem Geruch, das bei 174° siedet. Das Trichlorhydrin, $C_3H_5.Cl_3$, entsteht durch Erhitzen von PCl_5 mit Dichlorhydrin als bei 185° siedendes Öl von chloralähnlichem Geruch.

Durch Erhitzen von Dichlorhydrin mit Ätzkali in einer Retorte bei 120° destilliert Wasser und Epichlorhydrin, $C_3H_5.O.Cl$, über als eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 1,2 spez. G., die bei 118° siedet und einen chloroformähnlichen Geruch besitzt.

Säureester des Glycerins. Am wichtigsten von denselben sind die natürlich vorkommenden Fette und Öle (s. Seite 25).

Das Tripalmitin, $C_3 H_5 (O \cdot C_{16} H_{31} O)_3$, findet sich in allen Fetten und besonders im Palmöl (daher der Name), aus welchem es bei niedriger Temperatur auskrystallisiert. Die reinen Krystalle schmelzen erst bei 63° .

Das Tristearin, $C_3 H_5 (O \cdot C_{18} H_{35} O)_3$, findet sich im festen Talg und schmilzt bei 66° .

Das Triolein, $C_3 H_5 (O \cdot C_{18} H_{33} O)_3$, bildet den Hauptbestandteil der flüssigen Öle, wie des Olivenöls. Rein erstarrt es bei -6° . Durch salpetrige Säure geht es in das isomere Elaïdin über, eine feste bei 36° schmelzende Substanz.

Durch Alkalien werden alle Fette in der Wärme verseift.

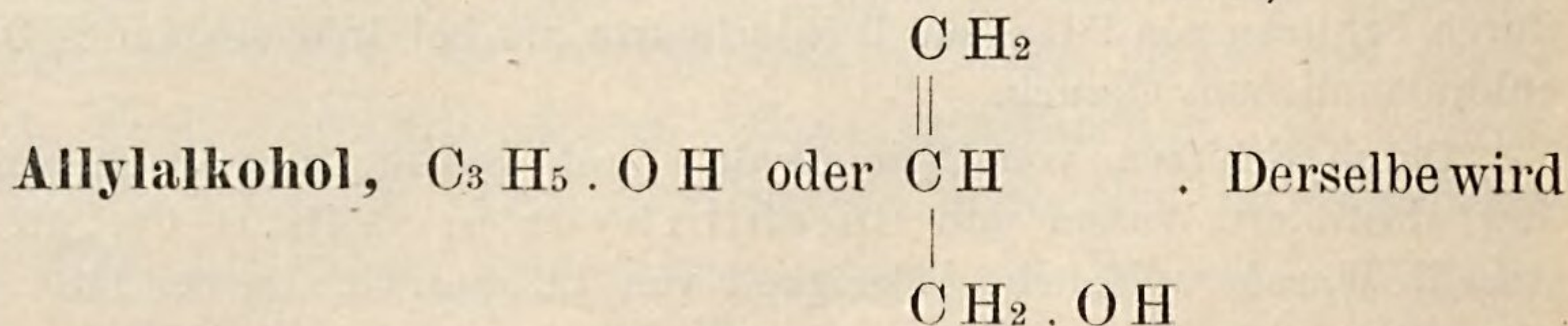
Glycerinsäure, $C_3 H_6 O_4$ oder $CH_2 \cdot OH \cdot CH \cdot OH \cdot CO \cdot OH$, entsteht durch gemässigte Oxydation von Glycerin. Man schichtet über Salpetersäure von 1,5 spez. G. Glycerin und Wasser, wobei nach einigen Tagen die Schichten sich vermischt haben; hierauf konzentriert man das Gemisch bis zur Sirupdicke, löst wieder in Wasser und kocht mit $PbCO_3$, filtriert die siedende Flüssigkeit und erhält dann durch Konzentrieren und Krystallisieren das schwer lösliche glycerinsaure Blei, welches durch H_2S zerlegt wird.

Die Glycerinsäure ist ein in Wasser leicht löslicher Sirup von stark saurem Geschmack. Sie ist einbasisch und bildet Salze, von welchen das Kalksalz leicht, das Bleisalz schwer löslich in kaltem Wasser ist. Durch HJ wird die Glycerinsäure in β -Jodpropionsäure, $C_2 H_4 J \cdot CO \cdot OH$, verwandelt; bei 140° zerfällt die Glycerinsäure in Wasser, Brenztraubensäure und Brenzweinsäure.

Das höhere Oxydationsprodukt des Glycerins ist (s. Seite 94) die **Tartronsäure**, $C_3 H_4 O_5$, welche aus Glycerin durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht, ferner aus Nitroweinsäurelösung beim Verdunsten des Wassers oder durch Einwirkung von Alkohol. Sie bildet leicht lösliche Prismen.

Verbindungen des einwertigen Radikals: $C_3 H_5$, Allyl.

Das dreiwertige Radikal $C_3 H_5$ bildet auch ungesättigte Verbindungen, welche noch zwei Affinitäten, z. B. Cl_2 oder Br_2 , aufnehmen können. Das darin als einwertig fungierende Radikal $C_3 H_5$ nennt man Allyl (wegen seiner Schwefelverbindung, dem im *Allium sativum* vorkommenden Knoblauchöl).



erhalten, indem man Glycerin mit $\frac{1}{4}$ Teil Oxalsäure auf 195° erhitzt, wobei unter Gasentwicklung Ameisensäure und Allylalkohol überdestillieren, und dann die Temperatur bis auf 260° steigert. Das zwischen 195 — 260° Überdestillierte wird noch einmal abdestilliert, dem Destillat durch Ätzkali das Wasser entzogen und der Allylalkohol zum zweitenmal über Aetzkali destilliert. Ferner erhält man denselben, indem man Glycerin mit P und J in Allyljodid verwandelt, dieses mit oxalsaurem Silber zerlegt und den so erhaltenen Oxalsäure-allyl-äther mit H_3N zersetzt.

Der Allylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von stechend-ätherischem Geruch von 0,85 spez. G., die in Wasser löslich ist. Er siedet bei 95 bis 97° und brennt mit heller Flamme.

Bei gemässigter Oxydation bildet Allylalkohol Acrolein und Acrylsäure, bei kräftigerer, wie durch Chromsäure, nur Ameisensäure. Er nimmt Cl_2 auf und bildet direkt β -Dichlorhydrin, $C_3H_5.OH + 2Cl = C_3H_5.OH.Cl_2$, welches mit dem auf Seite 95 erwähnten α -Dichlorhydrin isomer ist und eine bei 182° siedende Flüssigkeit bildet.

Allyljodid, C_3H_5J , entsteht aus Glycerin, J und P und Abdestillieren des Allyljodids im CO_2 -strom. Es ist eine farblose, bei 101° siedende Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. Das Allylchlorid, C_3H_5Cl , entsteht aus Allylalkohol und PCl_3 als bei 46° siedende Flüssigkeit. Das Allylbromid, C_3H_5Br , siedet bei 70° .

Allyläther, $(C_3H_5)_2O$, entsteht aus dem durch Einwirkung von Na auf Allylalkohol gebildeten Natriumallylat, $C_3H_5.ONa$, und Allyljodid als eine bei 82° siedende Flüssigkeit.

Allylsulfid oder **Schwefelallyl**, $(C_3H_5)_2S$, ist in den Zwiebeln des Knoblauchs (*Allium sativum*) enthalten und bildet den Hauptbestandteil des Knoblauchöls, woraus es durch Rektifikation über Natrium rein erhalten wird.

Künstlich erhält man es durch Destillation von Allyljodid mit alkoholischer Lösung von Schwefelkalium. Es ist ein farbloses Öl von starkem Knoblauchgeruch, unlöslich in Wasser und siedet bei 140° .

Allylmercaptan oder **Allylsulfhydrat**, $C_3H_5.SH$ entsteht bei Einwirkung von Kaliumhydrosulfid, KHS , auf Allyljodid als ein penetrant riechendes, bei 90° siedendes Öl, das mit Quecksilberoxyd perlmutterglänzende Schuppen eines Mercaptids bildet.

Allylsenföl oder **Allylthiocarbimid**, $C_3H_5.CS.N$, bildet den Hauptbestandteil des Senföls, und wird durch De-

stillation aus schwarzem Senfsamen gewonnen. Künstlich erhält man es aus Allyljodid und Rhodansilber. Es ist eine bei 150° siedende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, welche zu Thränen reizt und auf der Haut Blasen zieht.

Acrolein, C_3H_4O oder $CH_2 \cdot CH \cdot CHO$, ist Allylaldehyd und enthält $2H_2O$ weniger als das Glycerin, so dass es aus demselben durch Destillieren mit saurem schwefelsaurem Kalium erhalten wird. Das Destillat wird durch nochmaliges Destillieren über Bleioxyd gereinigt, am besten im CO_2 -strom.

Es ist eine bei 52° siedende Flüssigkeit von unerträglichem, zu Thränen reizendem Geruch; derselbe Geruch tritt beim Anbrennen von Fetten und Ölen auf. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung und oxydiert sich leicht zu Acrylsäure.

Diese Acrylsäure bildet das Anfangsglied einer Reihe von ungesättigten Säuren von der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$:

Acrylsäure $C_3H_4O_2$ oder $C_2H_3 \cdot CO \cdot OH$

Crotonsäure $C_4H_6O_2$ „ $C_3H_5 \cdot CO \cdot OH$

Angelicasäure $C_5H_8O_2$ „ $C_4H_7 \cdot CO \cdot OH$

• • • • •

• • • • •

Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ „ $C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot OH$.

Diese Reihe von einbasischen Säuren führt auch die Bezeichnung: **Reihe der Ölsäuren**.

Durch Erhitzen mit Ätzkali bilden die Ölsäuren zwei Moleküle von Fettsäuren; durch Aufnahme von H_2 gehen sie in Fettsäuren über. Sie vermögen zwei Affinitäten, z. B. Cl_2 , noch zu binden.

1) **Acrylsäure**, $C_3H_4O_2$ oder $CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot OH$. Dieselbe wird durch Behandeln von Acrolein mit Silberoxyd gewonnen, oder aus β -Jodpropionsäure durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Es ist eine nach Essig riechende Flüssigkeit, erstarrt bei unter $+7^{\circ}$ und siedet bei 140° . Beim Aufbewahren geht sie in eine amorphe Masse, durch H_2 (aus Zink und Schwefelsäure) in Propionsäure, $C_3H_6O_2$, über. Mit Ätzkali erhitzt spaltet sie sich in Ameisensäure und Essigsäure.

2) **Crotonsäure**, $C_4H_6O_2$ oder $C_3H_5 \cdot CO \cdot OH$. Die gewöhnliche Crotonsäure entsteht durch Oxydation ihres Aldehyds; ferner aus Cyanallyl durch Kochen mit Kalilauge, sowie aus α -Brombuttersäure durch alkoholisches Kali. Sie bildet leicht lösliche Prismen, die bei 72° schmelzen und bei 182° siedend.

Durch Aufnahme von H_2 entsteht Buttersäure. Durch Schmelzen mit Kali gibt sie zwei Moleküle Essigsäure.

Der Crotonaldehyd, C_4H_6O oder $C_3H_5 \cdot CHO$, entsteht durch Erhitzen von Aldehyd, C_2H_4O , mit Chlorzink nach der Gleichung:
 $2 C_2H_4O - H_2O = C_4H_6O$; er ist eine stechend riechende, bei 104° siedende Flüssigkeit.

3) **Angelicasäure**, $C_5H_8O_2$ oder $C_4H_7 \cdot CO \cdot OH$, wurde zuerst in der Angelicawurzel (*Angelica archangelica*) aufgefunden; ihr Butyl- und ihr Amylester finden sich im römischen Kamillenöl. Zur Herstellung aus der Angelicawurzel wird dieselbe mit Wasser und Kalk gekocht; darauf filtriert man, dampft ein und destilliert nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Angelicasäure ab; in der Kälte scheidet sich im Destillat die Angelicasäure krystallinisch aus. Aus dem römischen Kamillenöl erhält man sie durch Erhitzen des Öls mit gepulvertem Ätzkali; sobald H-entwicklung beginnt, entfernt man das Feuer und macht aus der erkalteten Masse durch Schwefelsäure die Angelicasäure frei. Die aus dem Kamillenöl gewonnene Säure ist jedoch die mit der Angelicasäure isomere Tiglinsäure.

Die Angelicasäure bildet Prismen, schmilzt bei 45° und siedet bei 185° . In kaltem Wasser ist sie schwer, in kochendem leicht löslich. Durch Schmelzen mit Kali entsteht essigsaures und propionsaures Salz. Bei Erhitzen bis zum Siedepunkt geht sie allmählich in Tiglinsäure über, welche Methylocrotonsäure, $C_3H_4 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot OH$, ist und schon bei 65° schmilzt.

Von den übrigen Gliedern der Ölsäurereihe soll hier nur noch die Ölsäure erwähnt werden.

Ölsäure oder **Oleinsäure**, $C_{18}H_{34}O_2$ oder $C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot OH$, findet sich an Glycerin gebunden als Triolein in fast allen Fetten, besonders in den Ölen. Zur Gewinnung derselben verseift man Olivenöl durch Kochen mit Kalilauge, scheidet durch HCl die Fettsäuren und die Ölsäure aus und stellt durch anhaltendes Kochen mit Bleioxyd deren Bleisalze her, von welchen nur ölsaures Blei in Äther löslich ist. Aus der ätherischen Lösung wird das Blei durch HCl gefällt, die Ölsäure bleibt in der ätherischen Lösung.

Zur weiteren Reinigung stellt man den in Wasser unlöslichen ölsauren Baryt her, löst ihn in kochendem Alkohol, zersetzt die in der Kälte sich ausscheidenden Krystalle durch

Weinsäure und trocknet die erhaltene Ölschichte im CO_2 -strom. Die Ölsäure ist ein geruchloses Öl, das bei 0° erstarrt. Sie lässt sich mit Wasserdampf bei 250° überdestillieren. Aus der Luft zieht sie besonders in der Wärme O an und wird dadurch ranzig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Fettsäuren; durch Schmelzen mit Kali liefert sie palmitinsaures und essigsaures Salz. Von ihren Salzen ist das Bleisalz durch Löslichkeit in Äther ausgezeichnet.

Durch Einleiten von N_2O_3 in Ölsäure verwandelt sie sich in die isomere Elaïdinsäure, welche eine bei 45° schmelzende, aus Alkohol gut krystallisierende Masse bildet, die im CO_2 -strom unverändert destilliert werden kann.

Der Ölsäure ähnlich, jedoch nicht in die Reihe gehörend, sind die Leinöl- und die Ricinusölsäure.

Leinölsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$, findet sich als Glycerinester in den trocknenden Ölen (s. Seite 25), wie im Leinöl, woraus sie durch Verseifen mit Kalilauge, Fällen mit CaCl_2 und Zersetzung des Kalksalzes durch Säure gewonnen wird als ein Öl, das durch N_2O_3 nicht verändert wird.

Die **Ricinusölsäure**, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$, wird aus dem Ricinusöl durch ihr in Äther lösliches Bleisalz rein gewonnen. Sie ist ein bei 0° erstarrendes Öl, das aus der Luft nicht O aufnimmt. Durch N_2O_3 entsteht die isomere Ricinelaïdinsäure, als bei 50° schmelzende, krystallinische Masse.

Die Verbindungen der vierwertigen Radikale.

Diese Radikale kommen frei vor; dieselben sowie ihre Bindungsweise sind schon auf Seite 11 angeführt worden. Ausser der dort angegebenen dreifachen Bindung kommt in einer anderen Reihe zweimal eine doppelte Bindung vor, z. B. $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$, isomeres Allylen. Von den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ sind nur die mit dreifacher Bindung als die wahren Acetylene zu betrachten; diese gehen Verbindungen ein, in welchen der H der Gruppe $\equiv \text{CH}$ durch Metalle ersetzt ist.

Man erhält sie durch Erhitzen ihrer Halogenverbindungen mit alkoholischem Kali; ferner bei der Elektrolyse der Alkalisalze ungesättigter, zweibasischer Säuren; so geben z. B. die der Fumarsäure Acetylen nach der Gleichung:

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}.\text{OH})_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + 2.\text{CO}_2 + 2\text{H}$. Diese Kohlenwasserstoffe sind noch im Stande, 4 Atome der Halogene aufzunehmen, wodurch z. B. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$ u. s. w. entstehen. Aus ammoniakalischem Kupferoxydulsalz sowie aus ammoniakalischer Silberlösung scheiden die wahren Acetylene krystallinische Verbindungen ab, woraus durch HCl wieder die Acetylene freigemacht werden.

Acetylen, $C_2 H_2$ oder $\begin{array}{c} C H \\ ||| \\ C H \end{array}$, bildet sich, wenn Äthylen, Me-

than oder Dämpfe von Alkokol, Äther u. s. w. durch glühende Röhren geleitet werden und findet sich aus diesem Grunde auch im Leuchtgas. Bei unvollständiger Verbrennung von Äther oder von Leuchtgas bildet es sich gleichfalls, z. B. in einem Bunsenschen Brenner, bei welchem die Flamme zurückgeschlagen ist. Rein wird es erhalten aus Bromäthylen und alkoholischer Kalilauge. Es ist ein farbloses, giftiges Gas, von unangenehmem Geruch, welches mit russender Flamme brennt. Durch Einwirkung auf ammoniakalische Kupferlösung entsteht ein roter, sehr explosibler Niederschlag von Acetylenkupfer $C_2 H_2 Cu_2 O$, eine Verbindung, welche auch schon in kupfernen Gasleitungsröhren gefunden wurde und darin Anlass zu Explosionen gab.

Mit Silber bildet es die Verbindung $C_2 H_2 Ag_2 O$.

Durch H im status nascens geht Acetylen in Äthylen, $C_2 H_4$, und Äthan, $C_2 H_6$, über.

Mit Brom bildet es $C_2 H_2 Br_2$ und $C_2 H_2 Br_4$.

Allylen, $C_3 H_4$ oder $C H_3 - C \equiv C H$, entsteht aus Monochlorpropylen, $C_3 H_5 Cl$, durch alkoholische Kalilauge als ein Gas, das aus ammoniakalischer Silberlösung einen weissen Niederschlag und aus Kupferlösung einen gelbgrünen hervorruft. Mit Brom bildet es $C_3 H_4 Br_2$ und $C_3 H_4 Br_4$.

Crotonylen, $C_4 H_6$ oder $C H_3 - C \equiv C - C H_3$, sowie die höheren Glieder der Acetylenreihe haben keine grössere Wichtigkeit.

Als Alkohol des vierwertigen Radikals $C_4 H_6$ kommt der **Erythrit**, $C_4 H_6 (O H)_4$, frei vor in verschiedenen Algen und Tangen; viele Flechten enthalten Erythrin, woraus durch Verseifen Erythrit gewonnen wird. Er bildet grosse, lösliche Krystalle von süssem Geschmack, schmilzt bei 126° und siedet bei 330° . Der Nitroerythrit, $C_4 H_6 . (O . N O_2)_4$, entsteht mit rauchender Salpetersäure in glänzenden Blättchen, die durch Stoss heftig explodieren.

Das **Erythrin**, $C_4 H_8 O_4 . (C_8 H_7 O_3)_2$, ist eine ätherartige Verbindung von Orsellinsäure, $C_8 H_8 O_4$, mit Erythrit und findet sich in verschiedenen Flechten, so auch in der *Roccella tinctoria*,

der ächten Orseilleflechte. Es krystallisiert und färbt sich bei Gegenwart von H_3N durch O der Luft rot.

Bei Oxydation des Erythrits durch Platinmoor entsteht die Erythritsäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$ oder $\text{C}_3\text{H}_4\cdot(\text{OH})_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ als leicht zerfliessliche Masse.

Als Verbindung eines vierwertigen Radikales kann betrachtet werden die dreibasische

Zitronensäure, $\text{C}_3\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot(\text{CO}\cdot\text{OH})_3$. Sie findet sich frei in grosser Menge in den sauren Zitronen, aus deren Saft sie gewonnen wird. Der ausgepresste Saft wird durch Stehen geklärt, dann filtriert, zum Sieden erhitzt und mit Kreide und Kalkmilch neutralisiert. Der zitronensaure Kalk scheidet sich unlöslich aus und wird mit der nötigen Menge Schwefelsäure zersetzt; die so freigemachte Zitronensäure krystallisiert nach dem Konzentrieren in rhombischen Säulen. Sie ist in Wasser leicht löslich und besitzt einen angenehmen, sauren Geschmack. Ihr Kalksalz $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Ca}_3$ fällt beim Kochen ihrer Lösung mit Kalkmilch unlöslich nieder, während in der Kälte kein Niederschlag entsteht. Als dreibasische Säure bildet sie drei Reihen von Salzen; alle drei Kalisalze sind in Wasser leicht löslich. Die Zitronensäure findet Anwendung in der Färberei, zu medizinischen Zwecken, zur Bereitung von Limonaden u. s. w.

Durch Erhitzen auf 175° bildet die Zitronensäure Aconitsäure, $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{OH})_3$; letztere gibt beim Destillieren bei 200° Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid, welchen die Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ zukommt. Aus der wässerigen Lösung des Destillates scheidet sich nach Eindampfen und Erkalten die Itaconsäure in Krystallen aus, während die Citraconsäure in Lösung bleibt. Beide Säuren sind isomer und von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$. Die Citraconsäure bildet zerfliessliche Krystalle, die durch Erhitzen in das Anhydrid verwandelt werden, welches eine ölige Flüssigkeit ist. Die wässerige Lösung derselben geht bei 130 bis 150° in Itaconsäure über, welche rhombische Oktaeder bildet und beim Destillieren in Wasser und Citraconsäureanhydrid zerfällt.

Verbindungen von als fünfwertig auftretenden Radikalen.

Als fünfwertiger (ungesättigter) Alkohl kann betrachtet werden der

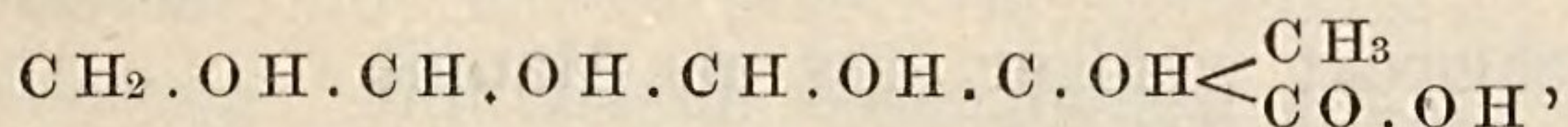
Quercit $\text{C}_6\text{H}_7\cdot(\text{OH})_5$. Er findet sich in den Eicheln, aus deren Saft man die Gerbsäure mit Kalk fällt und das Filtrat durch Hefe zum Gären bringt. Darauf dampft man ein, filtriert und lässt den Quercit auskrystallisieren. Er bildet süss schmeckende Krystalle, die bei 235° schmelzen und in Wasser löslich sind.

Die 5 . O H desselben können durch Säureradikale ersetzt werden; so entsteht mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_6 H_7 (O . C_2 H_3 O)_5$.

Die gleiche Zusammensetzung wie Quercit hat, der **Pinit**, der im Fichtenharz vorkommt. Er bildet leicht lösliche, warzenartige Krystalle von süßem Geschmack.

Hieher noch können gezählt werden:

Die einbasische **Saccharinsäure**, $C_5 H_7 . (O H)_4 . C O . O H$ oder



deren Kalksalz durch Kochen von Levulose, Invertzucker u. s. w. mit Kalkmilch erhalten wird. Die durch Säuren hieraus freigemachte Saccharinsäure gibt mit Kali das krystallisierende Salz $C_6 H_{11} O_6 K$.

Saccharin, $C_6 H_{10} O_5$, welches grosse, bitterschmeckende Krystalle bildet, entsteht durch Zersetzung der Saccharinsäure und gibt durch $H_2 O$ -aufnahme wieder Saccharinsäure.

Die zweibasische **Aposorbinsäure**, $C_3 H_3 (O H)_3 < \begin{matrix} C O . O H \\ C O . O H \end{matrix}$, welche bei Oxydation von Sorbin, $C_6 H_{12} O_6$, der Vogelbeeren durch Salpetersäure entsteht als bei 110° schmelzende Blättchen.

Die dreibasische **Desoxalsäure**, $C_2 H (O H)_2 (C O . O H)_3$, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäther und Zersetzung des entstandenen Desoxalsäureäthers mit Kalilauge gewonnen wird, als eine zerfliessliche Masse, die in der Wärme in $C O_2$ und Traubensäure zerfällt.

Verbindungen von als sechswertig auftretenden Radikalen.

Hierher gehören die Alkohole: Mannit und der isomere Dulcit; dieselben leiten sich vom Kohlenwasserstoff Hexan, $C_6 H_{14}$, ab.

Mannit, $C_6 H_8 (O H)_6$, findet sich in den Fraxinusarten (*Fraxinus ornus*, Manna-Esche), deren Zuckersaft durch Eintrocknen die Manna gibt, welche zu $\frac{1}{3}$ aus Mannit besteht. Man erhält ihn durch Behandeln von Manna mit heissem Alkohol, aus welcher Lösung er beim Erkalten auskrystallisiert. Künstlich erhält man ihn aus Traubenzuckerlösung durch Natriumamalgam. Er bildet rhombische Krystalle, ist in Wasser leicht löslich, besitzt einen süßen Geschmack und schmilzt bei 165° . Bei gemässigter Oxydation, wie durch Platinmoor, geht er wieder in eine gärungsfähige Zuckerart über. Mit Salpetersäure bildet er Zuckersäure, $C_6 H_{10} O_8$, und dann Oxalsäure. Durch rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht der Nitromannit, $C_6 H_8 (O . N O_2)_6$. Derselbe krystallisiert

aus alkoholischer Lösung in glänzenden Nadeln und explodiert heftig bei Schlag und Reibung. Beim Aufbewahren tritt leicht Selbstzersetzung ein, weshalb sich seine Anwendung zur Zündhütchenfabrikation nicht empfiehlt.

Dulcit findet sich in Madagaskarischer Dulcitmanna (von *Melampyrum nemorosum*), welche nierenförmige Massen bildet, woraus er durch Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten wird. Er bildet Prismen, die erst in 38 Teilen kaltem Wasser löslich und in Alkohol sehr wenig löslich sind; er schmilzt bei 182° und schmeckt weniger süß als Mannit.

Der **Sorbit** enthält um $\frac{1}{2}$ H_2O mehr als Mannit und Dulcit; er findet sich in den Vogelbeeren und bildet kleine, lösliche Krystalle.

Von den Zuckerarten unterscheiden sich die erwähnten drei Körper dadurch, dass sie durch Hefe nicht in Gärung versetzt werden.

Hieher zählen als einbasische Säuren:

Mannitsäure, $\text{C}_5\text{H}_6 \cdot (\text{O H})_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, welche durch Oxydation von Mannit mittels Platinmoor bei Gegenwart von Wasser gebildet wird als eine gummiartige Masse, und die

Dextronsäure oder **Gluconsäure**, $\text{C}_5\text{H}_6 (\text{O H})_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$, welche bei Oxydation von Rohrzucker, Dextrin u. s. w. durch Brom- oder Chlorwasser entsteht als ein Sirup.

Als zweibasische Säuren:

Zuckersäure, $\text{C}_4\text{H}_4 \cdot (\text{O H})_4 \cdot (\text{C O} \cdot \text{O H})_2$, welche durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,3 spez. G. auf Rohrzucker entsteht. Zur Reinigung stellt man das schwer lösliche saure Kaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_9\text{K O}_8$ her, das man in das Kadmiumsalz überführt und durch H_2S zersetzt. Die Zuckersäure ist nicht krystallisierbar, zerfliesslich und leicht löslich in Alkohol.

Die isomere **Schleimsäure** entsteht bei Oxydation von Milchzucker, Dulcit, Gummi u. s. w. durch Salpetersäure (von 1,4 spez. G.) als weisses Krystallpulver, das sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol ist; ihr saures Kalisalz ist in Wasser leicht löslich.

Kohlenhydrate.

Die Zusammensetzung, sowie die Einteilung derselben ist bereits Seite 24 erwähnt worden.

In die erste Gruppe $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ zählen die direkt gärungsfähigen Glycosen: Traubenzucker oder Dextrose, Fruchtzucker oder Levulose, Galactose, Arabinose, Sorbin und Inosit.

In die zweite Gruppe $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, zählen die direkt nicht gärungsfähigen Zuckerarten: Rohrzucker, Milchzucker, Melitose,

Melicitose, Mycose und Maltose. Durch Erhitzen mit verdünnter Säure nehmen sie H_2O auf und bilden dann 2 Moleküle der Glycosen, z. B. Rohrzucker $+\text{H}_2\text{O} = \text{Dextrose} + \text{Levulose}$.

In die dritte Gruppe $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ gehören: Stärkmehl, Gummi, Dextrin, Cellulose, Glycogen u. s. w.

Die Kohlenhydrate finden sich in den Pflanzen, deren Zellmembrane aus Cellulose besteht, und welche Stärke, Gummi u. s. w. enthalten. Die Glycosen finden sich hauptsächlich in den reifen, süßen Früchten.

Die Lösungen der meisten Zuckerarten drehen die Ebene des polarisierten Lichtes entweder nach rechts oder links; so sind rechtsdrehend: Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Dextrin u. s. w.; links drehend: Fruchtzucker, Sorbin, Inulin, während Inosit optisch inaktiv ist.

I. Die Glycosen $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Traubenzucker oder **Dextrose** findet sich im Saft der reifen Weintrauben und aller süßen Früchte. Fabrikmäßig wird der Traubenzucker erhalten durch Kochen von Stärkmehl mit einprozentiger Schwefelsäure, Neutralisieren mit Kreide, Filtrieren und Eindampfen. Beim Erkalten scheidet sich dann unreiner Stärkezucker krystallinisch aus. Reiner und in wasserfreien Krystallen erhält man ihn, indem man in seinen Sirup einige wasserfreie Krystalle einrührt. Am leichtesten bereitet man ihn, indem man in eine mässig erwärmte Mischung von Alkohol und starker Salzsäure gepulverten Rohrzucker einträgt; das Auskrystallisieren bewirkt man durch wasserfreie Krystalle von Traubenzucker.

Der Honig besteht aus Traubenzucker und Levulose; ersterer wird beim Stehen körnig; auf Zusatz von etwas Alkohol wird die letztere von porösen Thonplatten aufgesogen, während Traubenzucker zurückbleibt.

Der Traubenzucker krystallisiert mit $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in körnigen Massen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. In Wasser ist er leicht, in kaltem Alkohol kaum, dagegen in Holzgeist löslich, woraus er wasserfrei krystallisiert. Er ist weniger süß als der Rohrzucker; durch Hefe kommt er sofort in Alkoholgärung. Er reduziert die Salze der Edelmetalle und fällt aus alkalischer Kupferoxydlösung (sog. Fehlingsche Lösung) in der Wärme Kupferoxydul.

Der Traubenzucker dient besonders zur Weinbereitung (s. Seite 53). Bei der Zuckerharnruhr (Diabetes mellitus) findet sich im Harn eine sehr bedeutende Menge von Traubenzucker.

Fruchtzucker oder **Levulose** findet sich neben Traubenzucker in den süssen Früchten und im Honig. Wie schon bemerkt wurde, verwandelt sich der Rohrzucker durch Erhitzen mit verdünnten Säuren infolge von H_2O -aufnahme in Dextrose und Levulose (Invertzucker). Auf Zusatz von gelöschtem Kalk wird die lösliche Kalkverbindung der Dextrose und die unlösliche, feste der Levulose erhalten, welche letztere durch Oxalsäure zersetzt wird. Der Fruchtzucker bildet einen Sirup, der durch Trocknen bei 100° gummiartig wird. In Wasser und Alkohol ist er leichter löslich als Traubenzucker. Seine Lösung dreht die Polarisationssebene nach links ab.

Die Alkoholgärung durch Hefe erleiden nicht: Die *Galactose*. Sie entsteht neben Dextrose aus Milchzucker durch Kochen mit verdünnten Säuren, krystallisiert und ist in Wasser schwer löslich; sie wirkt stärker rechts drehend als Dextrose. Die *Arabinose*. Sie wird durch Kochen von Gummi arabicum mit verdünnten Säuren erhalten; sie ist rechts drehend. Das *Sorbin*. Es findet sich in den Vogelbeeren und bildet grosse, süsse Krystalle. Der *Inosit*. Er findet sich in den unreifen Bohnen, im Herzmuskel, in der Leber, in den Nieren u. s. w. und wird durch Behandeln mit Wasser und Fällen mit Alkohol erhalten; er bildet Krystalle und ist optisch inaktiv.

II. Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker oder **Saccharose** wird aus dem Saft des Zuckerrohrs, sowie aus der Zuckerrübe fabrikmässig hergestellt. Die Gewinnung aus der Zuckerrübe soll ausführlich noch erwähnt werden. Aus dem reifen Zuckerrohr wird der an 20 Proz. Zucker enthaltende Saft ausgepresst und sofort unter Zusatz von etwas Kalkmilch eingekocht und krystallisieren gelassen. Dieser gelblich gefärbte Kolonialzucker wird in den Zuckerraffinerien gereinigt, indem man ihn in Wasser löst, durch Tierkohle filtriert und in Vacuumkesseln bei 80° eindampft, da bei höherer Temperatur mehr nicht krystallisierbarer Zucker sich bildet. Die Krystallmasse bringt man in die Hutform und entfernt die Mutterlauge durch Decken mit reiner Zuckerlösung oder durch Centrifugen.

Der Rohrzucker bildet grosse Prismen, die in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich sind. Er hat das spez. G. 1,6, schmilzt bei 160° zu einer nach dem Erkalten glasigen Masse, sogen.

Gerstenzucker, und wird bei 200° zu Caramel, einer braunen, nicht krystallisierenden Masse, welche als Zuckercouleur zum Färben von Bier u. s. w. dient. Bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt Zuckerkohle.

Die Rohrzuckerlösung dreht die Polarisationssebene nach rechts ab. Der Rohrzucker ist ein ziemlich indifferenten Körper, der jedoch mit Basen Verbindungen eingeht, sogen. Saccharate.

Trägt man 1 Molekül feinstes Pulver von Ätzkalk, Ca O , in die 6 bis 12prozentige Lösung von 1 Molekül Zucker ein, so geht der Kalk bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung als einbasisches Saccharat, welches durch Alkohol vollständig als $\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_{11} \cdot \text{Ca O} + 2 \text{H}_2 \text{O}$ gefällt wird; beim Kochen der wässerigen Lösung des einbasischen Saccharats zerfällt dasselbe in dreibasisches Saccharat und freien Zucker. Aus 2 Molekülen Kalkpulver entsteht zweibasisches Saccharat, welches aus der Lösung in schönen Krystallen von $\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_{11} \cdot 2 \text{Ca O}$ sich ausscheidet; es löst sich in $32\frac{1}{2}$ Teilen kaltem Wasser. Setzt man zu einer 6 bis 12prozentigen Zuckerlösung, unter Erhaltung einer Temperatur von nicht über 35° , 3 Moleküle feinst verteilten Kalk (Ca O) allmählich so zu, dass zuvor eine Lösung des zweibasischen Saccharats sich bilden kann, so fällt körniges, dreibasisches Saccharat $\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_{11} \cdot 3 \text{Ca O} + 3 \text{H}_2 \text{O}$ fast unlöslich nieder. Das durch Kochen des einbasischen Saccharats gewonnene dreibasische Saccharat scheidet sich in amorphen Flocken aus und bildet eine schmierige Masse. Durch Zuckerlösung zerlegt sich das dreibasische Saccharat in einbasisches und Kalkhydroxyd. Durch C O_2 werden diese Saccharate zerlegt unter Freiwerden von Zucker.

Durch gebrannten Dolomit (Ca O und Mg O) entsteht mit Zuckerlösung zunächst ein lösliches Doppelsaccharat, woraus durch weiteren Zusatz von gebranntem Dolomit oder von Kalkpulver ganz unlösliches Kalkmagnesiumsaccharat ausfällt, das mit Zuckerlösung wieder lösliches Monosaccharat bildet und durch C O_2 zerlegt wird.

Wendet man auf 1 Molekül Zucker 2 Moleküle Strontian und 1 Molekül Natriumhydroxyd an, so scheidet sich aus der Lösung das in Alkalien unlösliche Bistrontiumsaccharat aus.

Die Gewinnung des Rübenzuckers.

Den Anlass zur Entstehung dieser Industrie gab die von Napoleon 1811 eingeführte Kontinentalsperre. Der Saft der Rübe wurde früher durch Auspressen der zu Brei zerkleinerten Rüben erhalten; seit 1846 ist durch Robert das auf dem Wesen der Osmose beruhende Diffusionsverfahren eingeführt. Dazu werden die Rüben nicht mehr als Brei ausgepresst, sondern nach dem Waschen in Streifen von 2 mm Dicke in der Schnitzelmaschine zerschnitten. Diese Schnitzel gelangen nun in die Diffusionsgefäße von fast 3 Meter Höhe und $1\frac{1}{2}$ Meter Durchmesser, von welchen 9 bis 10 im Betrieb sind. Die frischen Schnitzel kommen mit dem gegen 80° warmen konzentriertesten Saft früherer Operationen in Berührung; der erzielte Saft wird nach einiger Zeit durch einen von geringerer Dichte ersetzt; dieser durch einen von noch geringerer Dichte u. s. w. Während die Temperatur anfangs 80 bis 60° be-

trug, geht in den späteren Perioden die Diffusion bei niederer Temperatur und schliesslich in der Kälte vor sich. Zur Reinigung wird der gewonnene Saft mit Kalkmilch (etwa $\frac{3}{4}$ Teile Kalk auf 100 Teile Rüben) auf 85° erhitzt. Durch schliessliches Kochen bis zum Aufwallen scheiden sich Eiweissstoffe, phosphorsaurer Kalk u. s. w. aus. Der geklärte Saft kommt nun in die Saturationsgefässe und wird in diesen mit CO_2 behandelt, wodurch CaCO_3 gefällt wird. (In neuerer Zeit. ist auch SO_2 -Saturation eingeführt.) Der gewonnene „Dünnsaft“ wird heiss über Knochenkohle (Spodium) filtriert und darauf im Vacuum zum „Dicksaft“ konzentriert, welcher gleichfalls filtriert wird. Die verwendeten Filter sind gegen 6 Meter hohe und bis 1 Meter im Durchmesser haltende Cylinder. Die Kohle nimmt Farbstoffe, schleimige Substanzen, Kalk, Salze u. s. w. auf. Je sorgfältiger die Behandlung mit Kalk und die Saturation ausgeführt wurde, desto weniger nötig, und selbst entbehrlich, ist die Filtration. In der Vacuumpfanne wird die Konzentration des Dicksaftes entweder soweit getrieben, dass sich in der Pfanne nichts ausscheidet, sondern erst beim Abkühlen die Krystallbildung beginnt (Blankkochen), oder es wird die Ausscheidung schon im Vacuum eingeleitet (aufs Korn kochen). In den Kühlern wird zur Bildung körniger Krystalle umgerührt und diese krystallinische Masse in die bekannte Form umgekehrter Kegel, die an der Spitze eine Öffnung haben, gefüllt. Der ablaufende Sirup wird durch reineren verdrängt, wieder verkocht und gibt beim Krystallisieren nochmals Rohrzucker (zweites Produkt). Von dem davon abfliessenden Sirup stellt man noch ein drittes und viertes Produkt her. Der nun noch bleibende braune Sirup, mit etwa 50 Proz. Zucker, heisst Melasse und enthält noch viele Salze sowie organische Stoffe, die nicht krystallisierbar sind. Aus dieser Melasse wurde früher kein Zucker mehr gewonnen, sondern durch Gärung mit Hefe Alkohol; gegenwärtig wird jedoch daraus noch Handelszucker dargestellt. Nach dem Substitutionsverfahren wird aus der Melasse durch Wasser und Kalk eine Lösung des einbasischen Saccharats hergestellt und aus dieser durch Kochen das unlösliche dreibasische Saccharat ausgeschieden. Das Steffensche Ausscheidungsverfahren gründet sich auf dem Seite 107 erwähnten Umstand, dass aus einer Lösung von ein- und zweibasischem Saccharat durch allmähliches Eintragen von feinstem CaO unlösliches dreibasisches Saccharat gefällt wird, welches durch weitere Zuckerlösung unter Ausscheidung von $\text{Ca}(\text{HO})_2$ sich zerlegt, so dass nur der Rest des Kalks durch CO_2 zu fällen ist. Die Grundzüge des Dolomitverfahrens sind auf Seite 107 schon erwähnt worden, und ebenso die des neueren Strontianverfahrens. Das im letzteren Falle erhaltene Strontiumsaccharat wird durch CO_2 oder SO_2 zersetzt.

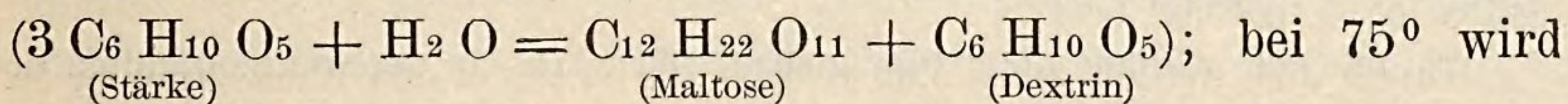
Die Zuckerraffinerien Deutschlands verarbeiteten vom 1. August 1884 bis 31. Juli 1885 284 Millionen Kilogramm Rohrzucker. Zur Darstellung von 1 Kg. Rohrzucker sind $9\frac{1}{2}$ bis 11 Kg. Rüben erforderlich. Aus 100 Kg. Rüben erhält man 9,1 bis 11 Kg. Rohrzucker und $1\frac{3}{4}$ bis $3\frac{1}{2}$ Kg. Melasse. Aus der Melasse erhält man 21 bis $40\frac{1}{3}$ (letztere Zahl beim Strontianverfahren) Proz. Rohrzucker.

Milchzucker oder Lactose ist in der frischen Milch der Säugetiere enthalten und kommt im Pflanzenreich nicht vor.

Man scheidet aus der Milch durch Lab (Ferment des Kälbermagens) Casein und Fett ab (Käsefabrikation), verdampft die bleibende Flüssigkeit, die sogen. süßen Molken, und lässt den Milchzucker auskrystallisieren. Der Milchzucker bildet harte Krystalle, die 1 H₂O enthalten und bei 130—140° wasserfrei werden. Er löst sich schwerer in Wasser als Rohrzucker und schmeckt nur wenig süß. Seine Lösung dreht die Polarisations-ebene nach rechts. Mit Hefe erleidet er die Milchsäuregärung; deshalb wird auch die Milch sauer, indem der Milchzucker derselben durch die Einwirkung der Fermente in Milchsäure übergeht ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4 \cdot C_3H_6O_3$), während das Casein sich gallertartig ausscheidet. Die davon getrennten sauren Molken enthalten nun Milchsäure.

Die Melitose findet sich in der australischen Manna, die Melicitose im Saft der Lärche (*Pinus larix*) und die Mycose im Mutterkorn und einigen Pilzen.

Maltose oder Malzfruchtzucker bildet sich durch Einwirkung der Diastase auf Stärkekleister bei 60°, bei welcher Temperatur die Stärke in Maltose und Dextrin sich umsetzt



die Wirksamkeit der Diastase zerstört.

Hieraus ergibt sich der Unterschied in der Branntwein- und Bierfabrikation. Bei letzterer wird die Würze aufgeköcht zur Zerstörung der Diastase (s. Seite 52), so dass durch Hefezusatz nur die Maltose vergärt und Dextrin erhalten bleibt. Bei der Branntweinfabrikation dagegen wird die Maische nicht über 60° erhitzt, so dass bei der Gärung sowohl die Maltose als auch das durch die Diastase in Dextrose verwandelte Dextrin vergären. Versetzt man Stärkekleister mit Malz bei 60°, so wird nach der Einwirkung der Diastase und Eindampfen des Filtrats durch Alkohol die Maltose entzogen. Sie bildet eine weisse, harte Masse; durch Kochen mit verdünnten Säuren geht sie in Traubenzucker über.

III. Die Gruppe der Kohlenhydrate (C₆H₁₀O₅)_n.

Stärke oder Amylum findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreich, besonders im Samen der Cerealien, in den Knollen der Kartoffeln, im Mark der Palmen u. s. w. Die Stärkemehlkörner sind darin von einer dünnen Cellulosemembran eingeschlossen.

Die Kartoffelstärke erhält man, indem man die Kartoffeln

zerreibt und auf Sieben mit kaltem Wasser schlämmt, wodurch die leichten Stärkmehlkörner mit fortgerissen werden und sich beim Stehen absetzen. Lässt man Getreidemehl mit Wasser in Gärung kommen, so löst sich der darin enthaltene Kleber auf, während Stärke zurückbleibt. Der S a g o ist das Stärkmehl reiche Mark der Sagusarten; A r r o w r o o t stammt aus den Wurzelknollen der westindischen Maranta.

Das Stärkmehl ist ein weisses Pulver; der Durchmesser eines Kornes liegt meist zwischen 0,03 und 0,18 mm. In Wasser und Alkohol ist die Stärke unlöslich; mit Wasser gekocht bildet sie durch Aufquellen den Stärkekleister. Der lösliche Teil des letzteren wird durch Alkohol gefällt. Durch Jod wird Stärkmehl tief blau gefärbt; in der Siedhitze verschwindet jedoch die Farbe.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren bildet die Stärke Dextrin und Dextrose; ähnliche Umwandlung erleidet sie durch die Diastase der gekeimten Gerste, jedoch unter Bildung von Maltose. Rauchende Salpetersäure gibt mit Stärke die explosive Nitrostärke.

Durch Jod werden nicht blau gefärbt: Inulin, in den Wurzelknollen der Georginen, der officinellen radix Inulae u. s. w. vorkommend; Lichenin, im isländischen Moos sich findend, und Glycogen, das in der Leber der Säugetiere vorkommt und durch Jod weinrot gefärbt wird.

Dextrin oder S t ä r k e g u m m i nennt man die rechts polarisierend wirkenden Zwischenprodukte, die bei der Umwandlung von Stärke in Zucker entstehen. Dextrin bildet sich beim Erwärmen der Stärke auf 150° , oder durch Befeuchten der Stärke mit sehr verdünnter Salpetersäure und Erwärmen auf 110° . Beim Kochen der Stärke mit verdünnten Säuren entsteht zunächst Amylodextrin, das durch Jod blau, dann Erythrodextrin, das braun gefärbt wird, und schliesslich Dextrin, das mit Jod keine Färbung gibt. Das Dextrin ist eine gummiartige Masse, farblos bis schwach gelb gefärbt. Durch Hefe wird es nicht in Alkoholgärung versetzt; durch Diastase vergärt es jedoch. Die Fehlingsche Lösung wird selbst beim Kochen durch Dextrin nicht reduziert.

Gummi. Das arabische Gummi stammt von verschiedenen Arten von Acacia; es ist eine amorphe, durchsichtige Masse, die sich in Wasser löst unter Bildung einer klebrigen Flüssigkeit.

Es besteht aus dem Kalk- und Kalisalz der Arabinsäure oder Gummi-säure; auf Zusatz von HCl und Alkohol fällt die Arabinsäure nieder,

welche getrocknet eine amorphe Masse nach der Formel $(C_6 H_{10} O_5)_2 \cdot H_2 O$ bildet.

Tragantgummi stammt von Astragalusarten und ist in kaltem Wasser unlöslich; das aus Kirschen- und Pflaumbäumen stammende Kirschgummi ist in kaltem Wasser nur teilweis löslich.

Unter Pflanzenschleim oder Pectinstoffen versteht man die im Pflanzenreich, z. B. in den Quitten, sehr verbreitete, gummiartige Materie, die mit Wasser eine schleimige, aufquellende Masse gibt, die durch Papier nicht filtriert werden kann.

Cellulose oder Holzfaserstoff bildet die Zellenwände aller Pflanzen und findet sich in den jüngeren Pflanzenteilen ziemlich rein, während in den älteren sie sich verholzt und durch organische und unorganische Stoffe inkrustiert wird. Kocht man Pflanzenteile, wie Baumwolle, mit verdünnten Alkalien, Säuren, Wasser, Alkokol oder Äther, so werden die inkrustierenden Bestandteile entzogen, so dass dann die Cellulose eine weisse, feste Masse bildet, unlöslich in fast allen Lösungsmitteln, dagegen löslich in ammoniakalischer Kupferlösung, woraus sie durch Säuren wieder gefällt wird. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Cellulose in eine gallertartige Masse verwandelt, woraus Wasser einen stärkeähnlichen Körper, der durch Jod blau wird, fällt. Behandelt man Papier kurze Zeit mit starker Schwefelsäure und wäscht dann aus, so erhält man das Pergamentpapier. Bei längerer Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Cellulose in der Wärme entsteht Dextrose; beim Schmelzen mit Ätzkali bildet sich Oxalsäure; verdünnte Alkalien greifen Cellulose nicht an, zum Unterschied von der Tierfaser.

Nitrocellulosen. Durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle erhält man zwei Hauptprodukte:

I. Die stark explosible, in Äther-alkohol unlösliche Schiessbaumwolle.

II. Die wenig explosible, in Äther-alkohol lösliche Collodiumwolle.

Die Schiessbaumwolle ist nach ihrer Zusammensetzung nahezu Hexanitrocellulose $C_{12} H_{14} O_4 \cdot (O \cdot N O_2)_6$, (oder wenn man das Molekül Cellulose zu $C_6 H_{10} O_5$ setzt, Trinitrocellulose $C_6 H_7 O_2 \cdot (O \cdot N O_2)_3$).

Die Collodiumwolle ist ein Gemeng von Hexanitrocellulose mit Tetranitrocellulose $C_{12} H_{16} O_6 \cdot (O \cdot N O_2)_4$, (oder, das Molekül von Cellulose zu $C_6 H_{10} O_5$ gesetzt, Dinitrocellulose $C_6 H_8 O_3 (O \cdot N O_2)_2$).

Diese Verbindungen sind als Salpetersäureester aufzufassen, da sie beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge KNO_3 und Cellulose regenerieren; auch durch Schwefelammonium u. s. w. wird wieder Cellulose daraus gebildet.

I. Schiessbaumwolle.

Zur Bedeutung gelangte dieselbe 1846 durch Schönbein; der österreichische General Lenk führte 1853 wichtige Verbesserungen in der Fabrikation ein; seit 1872 wird die Abelsche komprimierte Schiessbaumwolle verwendet.

Schönbein tauchte die entfettete Baumwolle in ein kaltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure; letztere hat das nach der Gleichung $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} + 6\text{HNO}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot (\text{O} \cdot \text{NO}_2)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ frei werdende Wasser aufzunehmen, da verdünnte Säuren Collodiumwolle liefern würden. Die Lenkschen Verbesserungen bestehen in Anwendung versponnener Stränge aus Baumwolle, in einem wiederholten Nitrieren und in sehr sorgfältigem Auswaschen des Produkts. Die komprimierte Schiessbaumwolle wird erhalten, indem im Holländer der Papierfabriken zu Brei zerrissene oder auch zerstampfte, nasse Schiessbaumwolle unter einem Druck bis zu 2400 Atmosphären in Formen gepresst wird. Die lose Schiessbaumwolle hat das Äussere wie Baumwolle; frei liegend entzündet verbrennt sie rasch mit heller Flamme ohne Wirkung auf die Unterlage. Sie entzündet sich schon bei 136° . Für Feuerwaffen hat sie den Nachteil grosser Ungleichheit in der Wirkung, die auch eine zu brisante ist; sie zersetzt sich häufig mit der Zeit und ist des niederen Entzündungspunktes halber gefährlicher als Schiesspulver; letzteres übertrifft es jedoch an Stärke, erzeugt keinen Rauch und erhitzt das Geschütz weniger. Bei Sprengungen ist seine Kraft $2\frac{1}{2}$ bis 3 mal grösser als die des Pulvers. Wird die komprimierte Schiessbaumwolle durch starke Knallzünder zur Explosion gebracht, so steigt deren Wirkung bis zur zehnfachen des Schiesspulvers.

II. Collodiumwolle.

Sie entsteht gleichfalls aus Baumwolle durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn die Säuren weniger konzentriert und warm verwendet werden, oder durch Einwirkung von KNO_3 und Schwefelsäure bei 30 bis 50° auf Baumwolle. Dieselbe ist nur wenig explosibel und löst sich in Alkohol enthaltendem Äther vollständig auf als Collodiumlösung, welche beim Verdunsten eine feine, durchsichtige Haut zurücklässt. Eine wichtige Anwendung findet Collodium in der Photographie, indem auf dem durchsichtigen Häutchen desselben, das mit Jodverbindung und Silberlösung behandelt wurde, das Lichtbild in der camera obscura zunächst erzeugt wird.

Das vielfach verwendete Celluloid erhält man aus zerkleinerter Collodiumwolle und Kampfer durch starkes Pressen und Walzen in der Wärme. Es ist hornartig und wird bei 125° plastisch; es entzündet sich bei 140° plötzlich.

Fermente und Gärung.

Viele Kohlenhydrate erleiden durch den Einfluss von Fermenten Gärung. Die Fermente sind pflanzlichen oder tierischen Ursprungs und leicht zersetzbare Körper, welche im stande sind,

grosse Mengen gärungsfähiger Stoffe umzuwandeln. Die Fermente werden in zwei Hauptgruppen eingeteilt:

1) In organisierte oder geformte Fermente.

Dieselben enthalten einzellige, lebende Organismen gewisser Pilze; hieher gehört besonders der Hefepilz (*Saccharomyces cerevisiae*), welcher runde oder ovale Zellen von $\frac{8}{1000}$ mm Durchmesser hat und sich durch Sprossung und Sporenbildung unheimlich vermehrt; dann die Fermente der Milchsäuregärung, welche stäbchenförmige Organismen (sogen. Bakterien) sind, der Harnstoffgärung durch *Micrococcus ureae*, der Fäulnisgärung u. s. w.

2) In nicht organisierte, ungeformte Fermente.

Dieselben sind in Wasser löslich, (sog. Enzyme oder Zymasen), wie Diastase, Emulsin u. s. w.

Die beiden Arten von Fermenten können nur wirken

- a) bei Gegenwart von Wasser,
- b) bei entsprechender Temperatur.

Die geeignete Temperatur ist für verschiedene Fermente sehr verschieden, meistens zwischen gewöhnlicher Temperatur und 40° liegend; einige wirken jedoch erst bei höherer Temperatur, wie z. B. Diastase. Frostkälte und Siedhitze heben die Gärung auf.

Die Wirksamkeit der organisierten Fermente wird durch Salicylsäure, Blausäure, Quecksilbersalze u. s. w. viel leichter aufgehoben als die der nicht organisierten.

1) Gärung durch organisierte Fermente.

Alkohol- oder geistige Gärung wird durch den bereits erwähnten Hefepilz bewirkt in verdünnter Zuckerlösung, wobei der gärungsfähige Zucker zerfällt in Alkohol und CO_2 nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{CO}_2$. Von 100 Zucker zersetzen sich gegen 95 Teile nach dieser Gleichung, während gegen 5 Teile zur Bildung von Glycerin, Bernsteinsäure und Hefe dienen. Die günstigste Temperatur für die Alkoholgärung ist 20 bis 30° . Der Einfluss der Temperatur zeigt sich in der (Seite 52) schon erwähnten Ober- und Untergärung. Die Hefezellen vermehren sich durch Sprossung und Keimung. Der Hefepilz bedarf zum Gedeihen ausser Zucker noch N haltige Stoffe und unorganische Salze, besonders Phosphate.

Von den durch Schizomycesarten (Bakterien u. s. w.) hervorgerufenen Gärungen sind zu erwähnen:

Milchsäuregärung. Dieselbe tritt in Zuckerlösungen

(besonders von Milchzucker) ein durch ein in Kügelchen von $\frac{1}{600}$ mm Durchmesser oder in aneinandergereihten Stäbchen vorkommendes Ferment, welches bei Einwirkung von faulem Käse auf Milch oder Zuckerlösung bei $30\text{--}35^\circ$ entsteht. Die Wirkung der Milchsäurehefe wird durch freie Säure geschädigt, weshalb es nötig ist, die frei werdende Milchsäure durch Kreide zu neutralisieren. Bei der Milchsäuregärung zerfällt der Zucker nach der Gleichung: $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6 = 2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}_3$ (Milchsäure).

Buttersäuregärung. Lässt man den bei der Milchsäuregärung gebildeten milchsauren Kalk noch längere Zeit bei über 36° mit der Flüssigkeit stehen, so zerfällt die Milchsäure nach der Gleichung: $2 \text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_3 = 2 \text{C} \text{O}_2 + 4 \text{H} + \text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$ (Buttersäure).

Glyceringärung. Setzt man zu verdünnter Glycerinlösung den geeigneten Spaltpilz bei 40° (unter Zufügung von Pepsin, phosphorsaurem Kali und Kreide), so vermehrt sich sehr stark der Spaltpilz und es tritt eine sehr merkliche Gärung ein, deren Produkte ausser $\text{C} \text{O}_2$ und H , Butylalkohol, Buttersäure, Capronsäure und etwas Äthylalkohol sind.

Schleimige Gärung. Dieselbe tritt ein bei einzelnen Weinen, im Runkelrübensaft u. s. w. bei Gegenwart N haltiger Stoffe unter Schleimigwerden der Flüssigkeit. Das Ferment dieser Gärung besteht aus kleinsten Kügelchen (von etwa $\frac{1}{1000}$ mm im Durchmesser), die kettenförmig aneinander gereiht sind. Die Produkte dieser Gärung sind Mannit, Gummi und $\text{C} \text{O}_2$; sie verlangt eine Temperatur von gegen 30° .

Fäulnisgärung. Mit Fäulnis bezeichnet man die nach dem Tode der tierischen oder vegetabilischen Stoffe eintretende Zersetzung unter Entwicklung übelriechender Produkte; besonders leicht sind Eiweisstoffe dazu geneigt. Die Fäulnis wird eingeleitet durch die in der Luft stets vorhandenen Keime mikroskopischer Organismen. Wird der Zutritt aller organischen Keime verhindert, so entsteht selbst bei den am leichtesten fäulnisfähigen Stoffen niemals Fäulnis. Die Fermente der Fäulnis sind Bakterien (Spaltpilze) von grosser Mannigfaltigkeit in der Form, und zwar Anärobien, (die zu ihrer Wirkung O der Luft nicht bedürfen), da die eingeleitete Fäulnis auch bei Luftausschluss sich fortsetzt.

Als Fäulnisprodukte der Eiweisskörper entstehen dieselben Verbindungen, die man durch Schmelzen der Eiweisstoffe mit

Glykoside spaltende Fermente gibt es ausser dem Emulsin noch mehrere, wie in der Krappwurzel, im Senfsamen u. s. w.

Peptonbildende Fermente. Darunter versteht man solche, die Eiweisstoffe ohne Änderung ihrer Elementarzusammensetzung in eine in der Wärme nicht mehr gerinnbare Art überführen, welche leicht durch tierische Membranen diffundieren kann. Sie finden sich besonders im Sekret der Labdrüsen der Magenschleimhaut (Pepsin), im Speichel, im Bauchspeichel und in pflanzlichen Organismen.

Konservierungsmittel.

Die Konservierung der der Fäulnis und Gärung unterliegenden Stoffe, wie besonders der Nahrungsmittel, kann bewerkstelligt werden durch Frostkälte und durch Siedhitze, indem dadurch die Fermentkeime ausser Thätigkeit gesetzt werden. Ferner konserviert man Stoffe durch Austrocknen (z. B. getrocknetes Obst) oder durch Zusatz von Wasser anziehenden und die Fermente verändernden Mitteln, z. B. von Salz, (sogen. Einsalzen oder Einpöckeln). Die Konservierung anatomischer Präparate durch Alkohol beruht teils auf Wasserentziehung, teils auf Luftabschluss und teils auf der giftigen Wirkung des Alkohols den Fermenten gegenüber.

Beim Einmachen des Obstes mit Zucker wird durch das Einkochen die Wirkung der Fermente zerstört und durch Zucker Wasser gebunden. Das sehr bekannte Appertsche Verfahren zur Konservierung von Nahrungsmitteln besteht darin, dass die gekochten Stoffe in Blechbüchsen gefüllt und letzteren Deckel mit nur feiner Öffnung aufgelötet werden. Diese Büchsen werden nun einige Zeit erhitzt, so dass alle Luft durch die im Inneren entstehende Dampfbildung aus der feinen Öffnung entweicht. Darauf wird letztere zugelötet und die Büchsen werden auf 110° erhitzt.

Zum Konservieren von Wein, Bier u. s. w. verwendet man SO_2 , indem man die Fässer zuvor einschwefelt, wodurch auch O der Luft entfernt wird.

Gärungswidrig wirken die Phenole, wie Carbonsäure, worauf auch die konservierende Wirkung des Räucherns beruht; ferner Salicylsäure, Thymol, Gerbsäure, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Durch Aufbewahren in CO_2 kann z. B. Fleisch frisch erhalten werden. Auch die Holzkohle wirkt konservierend auf Fleisch, Trinkwasser u. s. w. Zum Konservieren von Holz, Tierbälgen

u. s. w. dienen Metallsalze; am kräftigsten wirkt davon Sublimat, Arsenik, dann Kupfer- und Eisenvitriol.

Zum Konservieren der Bahnschwellen verwendet man besonders die rohen schweren Teeröle, welche Kresole und Carbolsäure enthalten. Die Schwellen kommen dazu in grosse, eiserne Cylinder, (20 m. lang, 2 m. im Durchmesser), die luftleer gemacht werden, um die Poren des Holzes zu öffnen und von der Luft zu befreien. Darauf lässt man gegen 40° warme Teeröle in den Cylinder einlaufen und stellt durch Einpressen von Luft einen Druck von über 10 Atmosphären her, wodurch das Teeröl gegen 1¼ cm. tief in das Holz eindringt. Das Holz nimmt dabei gegen 8 Pfund Teeröl pro Quadratfuss auf.

III.

Die aromatischen Verbindungen oder die Benzolderivate.

Der Unterschied in der Struktur und im Verhalten der aromatischen Verbindungen im Vergleich zu den Fettkörpern ist bereits auf Seite 13 besprochen worden.

Im allgemeinen sind die Benzolderivate gut krystallisierbar und reaktionsfähiger als die Methanderivate; ihr H kann leicht durch die Halogene, durch N O₂ und durch S O₃ H (Sulfoderivate) ersetzt werden. Die Halogene sind darin weit fester gebunden als bei den Fettkörpern, so dass dieselben nicht gegen einwertige Radikale durch doppelte Umsetzung ausgetauscht werden können, wie bei den Halogenverbindungen der Alkoholradikale. Chlor und Brom wirken auf die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe meist substituierend, z. B. aus C₆ H₆, Benzol, entsteht C₆ H₅ Cl und C₆ H₅ Br. Jod wirkt nur bei Gegenwart von Jodsäure, da das sonst freiwerdende H J reduzierend wirken würde. Manchmal entstehen jedoch durch die Halogene Additionsprodukte, wie z. B. C₆ H₆ Cl₂, C₆ H₆ Cl₆, C₆ H₆ Br₆, so dass sich dabei die Kohlenwasserstoffe wie ungesättigte Verbindungen verhalten.

Mit Salpetersäure geben die aromatischen Substanzen leicht Nitrokörper, in welchen N O₂ enthalten ist, z. B. C₆ H₆ und C₆ H₅ . N O₂, Nitrobenzol; diese Nitrokörper gehen durch Reduktion in alkalischer Lösung in Azoverbindungen (s. Seite 21) über, in saurer Lösung in Amidoverbindungen, (s. Seite 20), z. B.

$$2 \underset{\text{(Nitrobenzol)}}{\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N O}_2} + 8 \text{H} = \underset{\text{(Azobenzol)}}{(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5)} + 4 \text{H}_2\text{O}$$

und

$$2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N O}_2 + 12 \text{H} = 2 \underset{\text{(Amidobenzol)}}{\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N H}_2} + 4 \text{H}_2\text{O}.$$

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf letztere entstehen Diazoverbindungen (s. Seite 21) und dann Phenole, z. B.

$$\underset{\text{(Amidobenzol)}}{\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N H}_2} + 2 \text{H N O}_2 = \underset{\text{(Phenol)}}{\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O H}} + 2 \text{N} + \text{H}_2\text{O}.$$

Die Phenole (s. Seite 22) leiten sich ab von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von H-Atomen des Kerns durch Hydroxylgruppen, z. B. vom Benzol, C_6H_6 , das Phenol oder Oxybenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O H}$, das Dioxybenzol $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{O H})_2$ und das Trioxybenzol $\text{C}_6\text{H}_3 (\text{O H})_3$. Die Phenole bilden ebenso wenig wie die tertiären Alkohole der Fettreihe durch Oxydation Aldehyde, Säuren oder Ketone von derselben C-anzahl.

Ersetzt man in dem Benzol, C_6H_6 , Atome von H durch Alkyle, so erhält man die homologen Kohlenwasserstoffe von der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ (s. Seite 13): $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C H}_3$, Toluol; $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{C H}_3)_2$, Xylol; $\text{C}_6\text{H}_3 (\text{C H}_3)_3$, Mesitylen; $\text{C}_6\text{H}_2 (\text{C H}_3)_4$, Durol; $\text{C}_6\text{H} (\text{C H}_3)_5$, Pentamethylbenzol und $\text{C}_6 (\text{C H}_3)_6$, Hexamethylbenzol. Ferner in analoger Weise: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Äthylbenzol; $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, Propylbenzol; $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, Butylbenzol u. s. w.

Auch in der aromatischen Reihe gibt es ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C H} = \text{C H}_2$, Styrol oder Phenyläthylen und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C H}$, Acetenylbenzol oder Phenylacetylen.

In den vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffen (fett-aromatischen) kann die Substitution von H-Atomen durch Halogene erfolgen entweder im Benzolkern oder in den Seitenketten. So gibt Chlor mit Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C H}_3$, sowol Chortoluol $\text{C}_6\text{H}_4 \text{Cl} \cdot \text{C H}_3$ als auch das isomere Benzylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C H}_2 \text{Cl}$. Die im Benzolkern vorkommenden Halogene sind weit inniger gebunden als die in den Seitenketten; während die letzteren einer doppelten Umsetzung fähig sind, ist das bei den ersteren meist nicht der Fall.

In den aromatischen Kohlenwasserstoffen kann H des aromatischen Kerns durch N O_2 und $\text{S O}_3 \text{H}$ ersetzt werden bei Einwirkung konzentrierter Salpetersäure oder Schwefelsäure, während diese letzteren auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (Paraffine) nicht einwirken. Bei den fett-aromatischen wird dadurch nur H des aromatischen Kerns substituiert, z. B. Nitrotoluol $\text{C}_6\text{H}_4 \text{N O}_2 \cdot \text{C H}_3$ und Toluolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4 \text{S O}_3 \text{H} \cdot \text{C H}_3$.

Durch Ersatz von H in den Seitenketten durch Hydroxyle

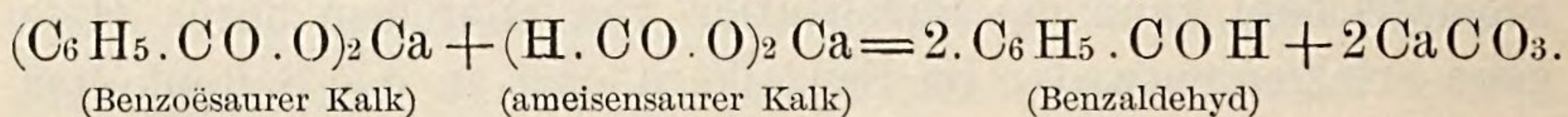
entstehen die aromatischen Alkohole, bei welchen man, wie bei denen der Fettkörper, primäre, sekundäre und tertiäre unterscheidet.

Die primären enthalten die Gruppe $-\text{C H}_2 \cdot \text{O H}$, z. B. $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H}$, Benzylalkohol oder Phenylcarbinol. Man erhält sie aus den Monochloriden oder Bromiden fettaromatischer Kohlenwasserstoffe, wenn die Halogene in den Seitenketten stehen, durch Kochen mit Wasser oder Alkalien oder aus aromatischen Aldehyden durch H im status nascens. Durch Oxydationsmittel geben sie Aldehyde und dann Säuren von derselben C-anzahl; so gibt der Benzylalkohol $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{O H}$, mit O Benzaldehyd, $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O H}$, und mit O_2 Benzoësäure $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{O H}$.

Die sekundären Alkohole enthalten die zweiwertige Gruppe $=\text{C H} \cdot \text{O H}$, z. B. $(\text{C}_6 \text{H}_5)_2 \text{C H} \cdot \text{O H}$, Diphenylcarbinol; sie geben durch Oxydation Ketone von betreffender C-anzahl und entstehen aus diesen Ketonen durch H im status nascens.

Die tertiären Alkohole enthalten die dreiwertige Gruppe $\equiv \text{C} \cdot \text{O H}$, z. B. $(\text{C}_6 \text{H}_5)_3 \text{C} \cdot \text{O H}$, Triphenylcarbinol. Sie geben durch O keine Säuren und Ketone von gleicher C-anzahl.

Die aromatischen Aldehyde verhalten sich sehr analog denen der Methanreihe; sie entstehen bei der Oxydation der primären Alkohole, sowie durch Erhitzen der Kalksalze der aromatischen Säuren mit ameisensaurem Kalk, z. B.



Auch die aromatischen Ketone verhalten sich wie die der Fettkörper; sie entstehen durch Oxydation der sekundären Alkohole, durch Erhitzen der Kalksalze aromatischer Säuren u. s. w., z. B. $(\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{O})_2 \text{Ca} = \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 + \text{Ca C O}_3$.

(Benzoësaurer Kalk) (Benzophenon)

Die aromatischen Säuren und Oxy Säuren sind bereits auf Seite 22 u. 23 erwähnt worden. Auch in den aromatischen Säuren können H-atome des Benzolkerns durch Halogene, N O_2 u. s. w. ersetzt werden. Das H der Carboxylgruppe, $\text{C O} \cdot \text{O H}$, kann ersetzt werden durch Metalle, durch Alkoholradikale und durch Säureradikale; im ersteren Falle entstehen Salze, z. B. $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{O K}$, benzoësaurer Kalium; im zweiten Äther, z. B. $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{O} \cdot \text{C H}_3$, Benzoësäuremethylether; im dritten Säureanhydride, z. B. $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O} \cdot \text{O} \cdot \text{C O} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ oder $(\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{C O})_2 \text{O}$, Benzoësäureanhydrid.

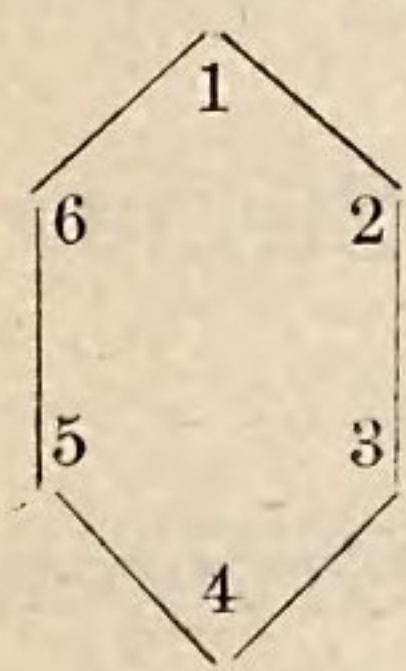
Bei Ersatz vom Hydroxyl der Säuren durch H entstehen Aldehyde, z. B. Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot H$; durch Halogene Säuren-Chloride, -Bromide und -Jodide, z. B. Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$; durch S H Thiosäuren, z. B. Thiobenzoësäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$; durch NH_2 Amide, z. B. Benzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$; durch Alkoholradikale Ketone, z. B. Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$.

Bei Ersatz der Carboxylgruppe der aromatischen Säuren durch H entstehen Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$ und Benzol C_6H_6 . Dies gelingt durch Erhitzen der Säuren mit Kalkhydrat unter Bildung von $CaCO_3$.

Benzoltheorie.

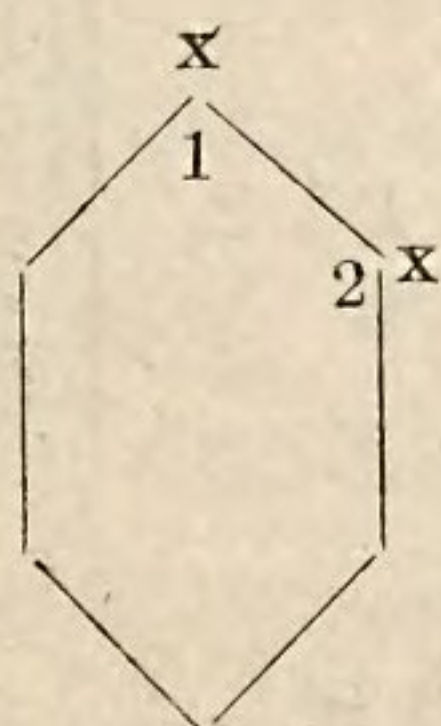
Die ringförmige Bindung des Benzolkerns C_6H_6 ist schon auf Seite 13 erwähnt worden. Alle Thatsachen sprechen dafür, dass der Benzolkern eine symmetrische Struktur besitzt, so dass die 6 C-atome symmetrisch gelagert sind. Die 6 Affinitäten des Benzolkerns sind gleichartig, so dass durch Ersatz irgend eines H-atoms im Benzol durch Halogene, NO_2 , NH_2 , Alkyle u. s. w. immer nur je eine Modifikation existieren kann. So kann also nur je ein Chlorbenzol, Nitrobenzol, Amidobenzol, Toluol u. s. w. existieren.

Von Disubstitutionsprodukten sind immer je 3 möglich, entstanden bei Ersatz von 2 H-atomen durch Halogene oder NO_2 , NH_2 u. s. w. Bezeichnet man die einzelnen C-atome des Benzolschemas mit den Zahlen 1 bis 6,

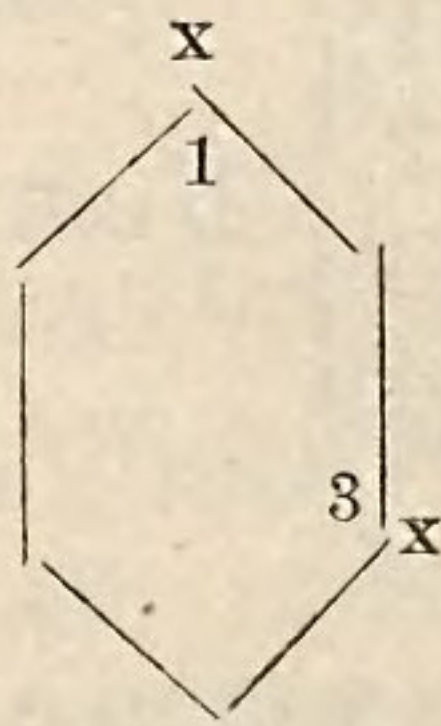


so erhält man bei Ersatz zweier H-atome die 3 Substitutionsprodukte des Benzols (wenn ein Atom der Halogene oder eine Gruppe von NO_2 , NH_2 u. s. w. bei 1 angenommen wird):

- I. 1 : 2 oder gleich 1 : 6, die Orthoverbindungen,
- II. 1 : 3 „ „ 1 : 5, die Metaverbindungen,
- III. 1 : 4 „ „ 1 : 4, die Paraverbindungen.



I. Ortho-

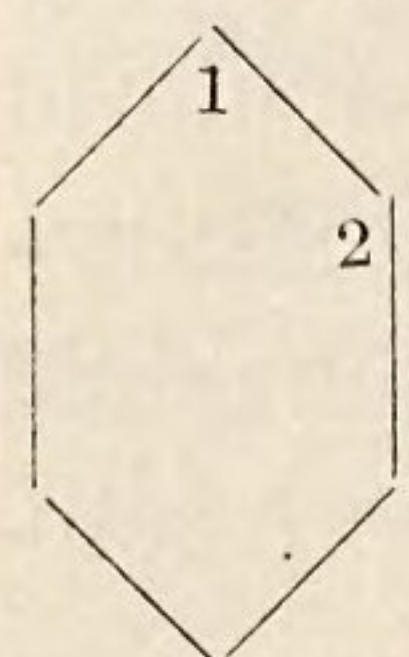


II. Meta-



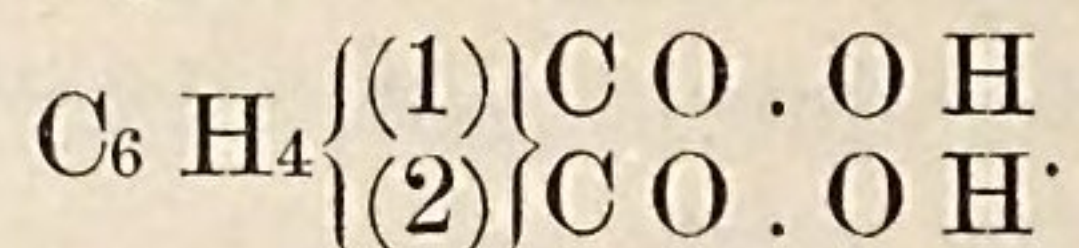
III. Para-Stellung.

Ein Hauptrepräsentant der Orthoreihe ist die Phtalsäure,

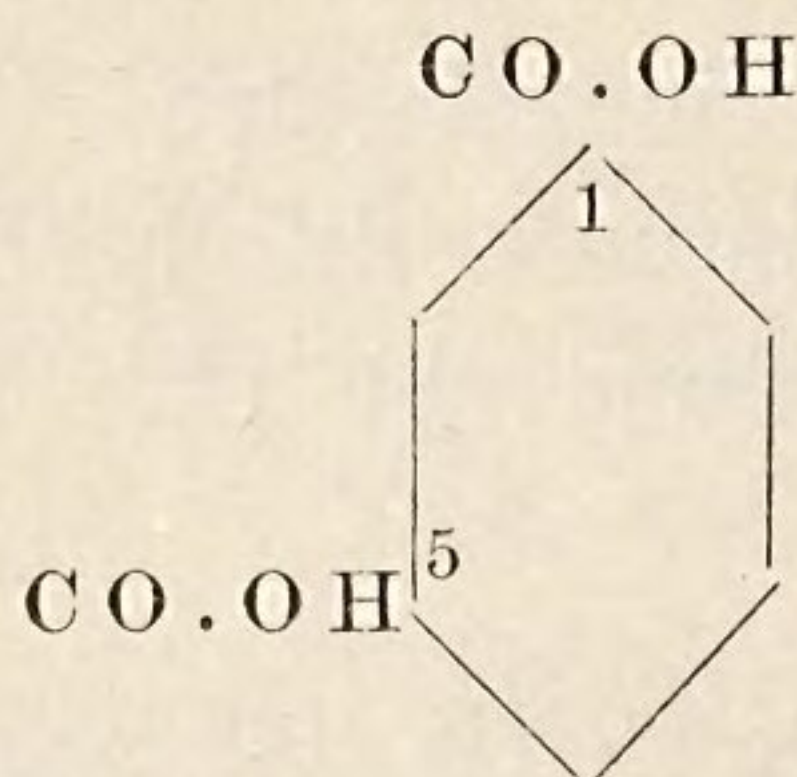


CO.OH

oder $C_6H_4(CO.OH)_2$. Man deutet die Stellung an durch die Schreibweise:

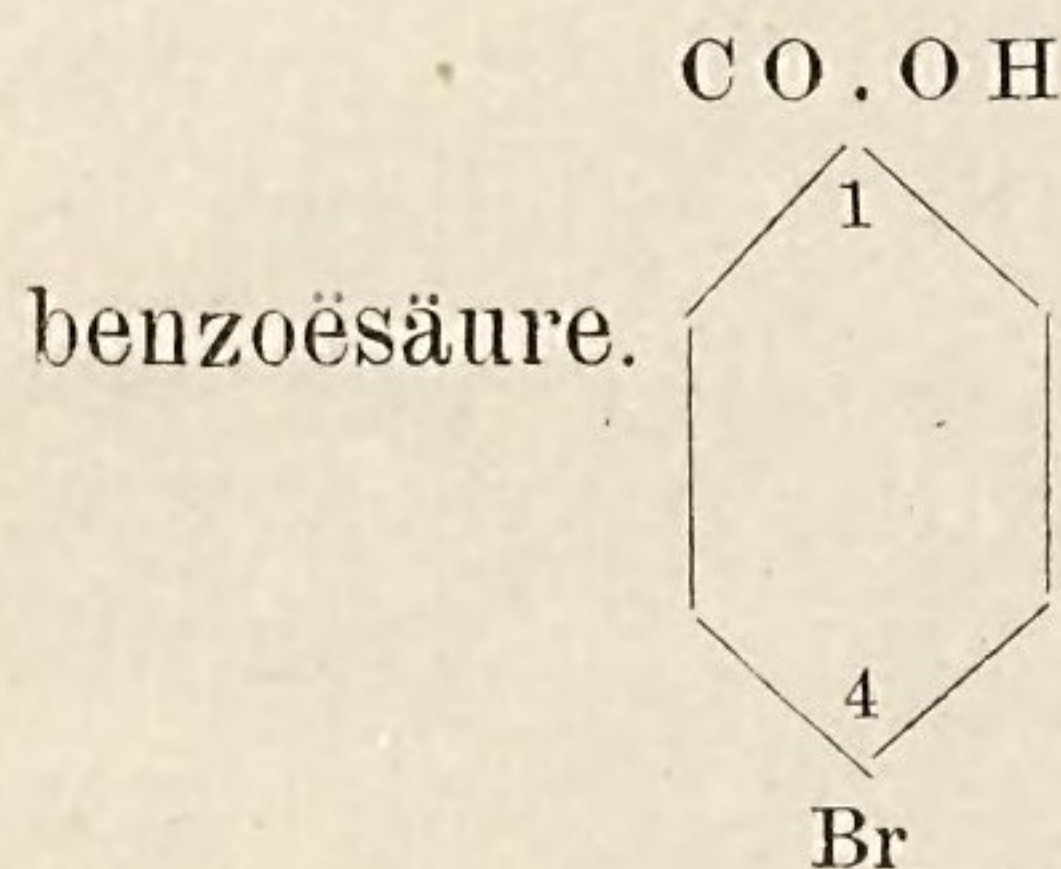


Ein Hauptrepräsentant der Metareihe ist die Isophtalsäure.



Man deutet die Stellung an durch die Schreibweise: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} (1) \\ (5) \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CO.OH \\ CO.OH \end{Bmatrix}$

Ein Hauptrepräsentant der Parareihe ist die Parabrom-



benzoësäure.

Man deutet die Stellung an durch die Schreibweise: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} (1) \\ (4) \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} CO.OH \\ Br \end{Bmatrix}$

Bei Trisubstitutionsprodukten sind, wenn die substituierenden Gruppen gleich sind, 3 Isomeren möglich. Man bezeichnet dann die in der Stellung $\begin{Bmatrix} (1) \\ (2) \\ (3) \end{Bmatrix}$ als benachbarte, die in der Stellung $\begin{Bmatrix} (1) \\ (2) \\ (4) \end{Bmatrix}$ als unsymmetrische, und die in der Stellung $\begin{Bmatrix} (1) \\ (3) \\ (5) \end{Bmatrix}$ als symmetrische Triderivate. Sind die 3 Gruppen ungleich, so sind 6 Isomeren möglich.

Bei Tetrasubstitutionsprodukten sind bei 4 gleichen Gruppen drei Isomeren möglich: $\begin{Bmatrix} (1) \\ (2) \\ (3) \\ (4) \end{Bmatrix}$ benachbarte, $\begin{Bmatrix} (1) \\ (2) \\ (3) \\ (5) \end{Bmatrix}$ unsymmetrische und $\begin{Bmatrix} (1) \\ (2) \\ (4) \\ (5) \end{Bmatrix}$ symmetrische.

Bei 5 und 6 gleichen Gruppen ist immer nur je eine Art möglich; so gibt es nur je ein $C_6 H Br_5$, $C_6 H Cl_5$, $C_6 H_6$, $C_6 Cl_6$, $C_6 Br_6$ u. s. w.

Die soeben erwähnten Isomerien, in denen gleiche Atome oder Gruppen an dem Kern verschiedene Plätze einnehmen, nennt man Orts- oder Stellungsisomerie. Eine andere Art von Isomerie wird dadurch bedingt, dass die an den Kern und in die Seitenketten getretenen Atome oder Gruppen verschieden sind, sogen. Seitenkettenisomerie. Die Anzahl der Seitenketten kann gleich sein, z. B. sind isomer-salzsaures

Bromanilin $C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} Br \\ N H_2 \end{smallmatrix} . H Cl$ und bromwasserstoffsäures Chlor-

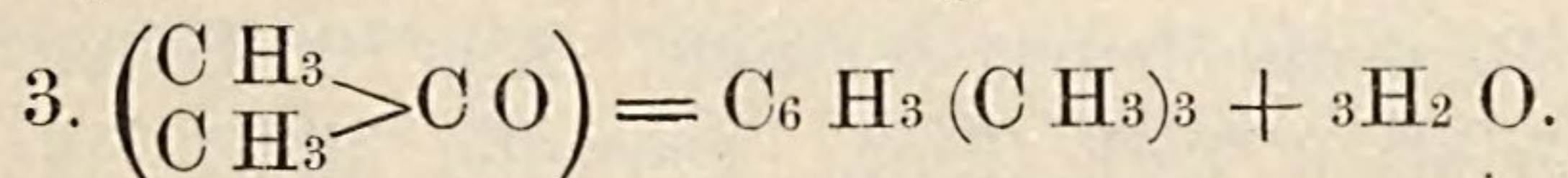
anilin $C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ N H_2 \end{smallmatrix} . Br H$; oder ungleich, z. B. Toluidin

$C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} C H_3 \\ N H_2 \end{smallmatrix}$ ist isomer mit Benzylamin, $C_6 H_5 . C H_2 . N H_2$, und mit Methylanilin $C_6 H_5 . N H . C H_3$.

Übergänge von Fettkörpern zu aromatischen Substanzen, und umgekehrt.

Leitet man Dämpfe von Alkohol oder Essigsäure, ferner Acetylen durch sehr stark erhitzte Röhren, so entstehen aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphtalin, Anthracen u. s. w.

Besonders die Ketone der Fettkörper lassen sich in aromatische Substanzen überführen; so gibt z. B. Aceton mit Schwefelsäure Mesitylen nach der Gleichung:



Umgekehrt gehen aber auch aromatische Substanzen in Fettkörper über. So liefert Benzoldampf, durch glühende Röhren geleitet, Acetylen und ebenso unter der Einwirkung elektrischer Funken. H J reduziert bei 280° Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe in solche der Methanreihe. Auch durch sehr kräftige Oxydationsmittel gehen aromatische in einfache Substanzen der Fettreihe über.

Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Wie sich die Körper der Fettreihe von Kohlenwasserstoffen ableiten lassen, so auch die der aromatischen Reihe.

Aromatische Kohlenwasserstoffe bilden sich:

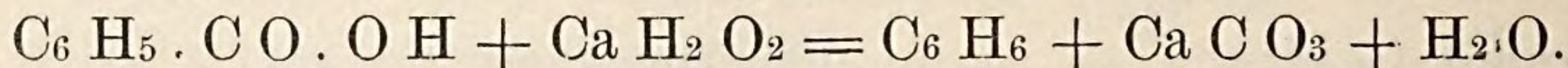
1) Bei Einwirkung starker Glühhitze auf Dämpfe organischer

Stoffe; deshalb bildet der Steinkohlenteer das Hauptmaterial zur Gewinnung der Benzolderivate.

2) Phenole gehen durch Zinkstaub in Kohlenwasserstoffe über, z. B. Phenol gibt Benzol, $C_6 H_5 \cdot O H + Zn = Zn O + C_6 H_6$.

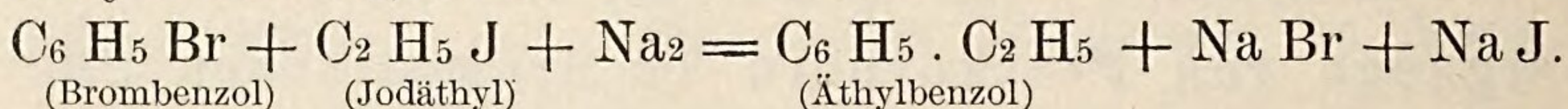
3) Ketone geben gleichfalls mit Zinkstaub durch H-entwicklung Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzophenon gibt Diphenylmethan $(C_6 H_5)_2 C O + 4 H = (C_6 H_5)_2 C H_2 + H_2 O$.

4) Aromatische Säuren geben durch Erhitzen mit $Ca H_2 O_2$ oder Natronkalk aromatische Kohlenwasserstoffe von niederer C-anzahl, z. B. Benzoësäure gibt Benzol



5) Durch Einwirkung von Natrium auf die Bromverbindungen der aromatischen Reihe, z. B.

$2 C_6 H_5 Br + 2 Na = 2 Na Br + C_6 H_5 \cdot C_6 H_5$, Diphenyl; bei Gegenwart der Jod- oder Bromverbindungen der Alkyle treten die Alkyle mit ein, z. B.



6) Kohlenwasserstoffe von höherer C-anzahl erhält man aus denen von niederer durch Einwirkung von Chlorzink, Chloraluminium oder Eisenchlorid bei Gegenwart von Halogenverbindungen der Alkyle; so gibt dadurch Benzol mit Chlormethyl das Toluol nach der Gleichung $C_6 H_6 + C H_3 Cl = C_6 H_5 \cdot C H_3 + H Cl$.

Der Steinkohlenteer.

Derselbe bildet das fast ausschliessliche Material zur Gewinnung der Benzolkohlenwasserstoffe. Aus 100 Teilen Steinkohle erhält man 5 bis 6 Teile Teer. Derselbe bildet eine schwarze Flüssigkeit, schwerer als Wasser.

Er enthält von aromatischen Kohlenwasserstoffen:

Benzol,	$C_6 H_6$,	siedend bei	81°
Toluol,	$C_7 H_8$,	„ „	111°
Xylole,	$C_8 H_{10}$,	„ „	141°
Naphtalin,	$C_{10} H_8$,	„ „	217°
Anthracen,	$C_{14} H_{10}$,	„ „ über	360° u. s. w.

Von Phenolen: Carbonsäure, $C_6 H_6 O$, siedend bei 183°

Kresole, $C_7 H_8 O$, „ „ 188—201°.

Von Basen: Ausser $H_3 N$ Anilin, $C_6 H_7 N$, siedend bei 183°

Pyridin, $C_5 H_5 N$, „ „ 116°

Chinolin, $C_9 H_7 N$, „ „ 238° u. s. w.

Der Teer wird durch Destillation geschieden in folgende Teile:

1) In den Vorlauf, 2) In leichte Öle, 3) In schwere Öle, 4) In Pech (als Destillationsrückstand).

Die Destillation wird in grossen eisernen Destillierblasen oder Kesseln vorgenommen, die meist 300 und selbst 600 Zentner Teer fassen. Bei 500 Zentner Fassung kommt der Inhalt nach etwa 6 Stunden in das Sieden und man erhält nach 11 Stunden 2 bis 4 Proz. als Vorlauf von 0,78—0,85 spez. Gew. Darauf destillieren in etwa 7 Stunden 7 bis 8 Proz. als leichtes Öl von 0,83 bis 0,89 spez. Gew. über. Sobald die Öltropfen nicht mehr auf Wasser schwimmen, wird die Vorlage wieder gewechselt und es destillieren in etwa 14 Stunden 32 bis 35 Proz. schwere Öle über, von welchen die zwischen 210 bis 300° siedenden gesondert aufgefangen werden als Kreosotöle, welche beim Erkalten flüssig bleiben. Die zwischen 300 bis 400° siedenden Öle heissen Anthracenöle und erstarren in der Kälte. Das Überdestillieren des Anthracens wird durch Einleiten von gespanntem Wasserdampf in die Blase wesentlich erleichtert. Der Rückstand in der Blase ist das Pech (etwa 45 Proz.).

Reinigung der Destillate.

Der Vorlauf, der aus Ammoniakwasser und den flüchtigsten Teerölen besteht, trennt sich beim Stehen in zwei Schichten: Ammoniakwasser und Öl. Letzteres wird den leichten Teerölen zugesetzt und nun werden diese wieder destilliert. Die zwischen 80 und 150° überdestillierenden Teile enthalten Benzol und dessen Homologe, die nach 150° überdestillierenden dienen zur Gewinnung von Carbonsäure und Naphtalin.

Der erstere Teil wird zur Reinigung mit 5 Proz. konzentrierter Schwefelsäure gemischt (zur Entfernung von Basen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen). Nach 24stündigem Stehen wird die Säure vom Öl abgelassen, letzteres mit Wasser gewaschen und mit 1 bis 2 prozentiger Natronlauge stehen gelassen, wodurch sich carbonsaures Natron löst. Das von der Natronlauge befreite und gewaschene Öl wird nun der fraktionierten Destillation unterworfen in Apparaten, die denen der Spiritusfabriken ähnlich sind, versehen mit Kondensatoren, die auf bestimmte Temperatur erhitzt werden, so dass die höher siedenden Teile sich kondensieren und in die Destillierblase zurückfliessen: Für die Gewinnung von Benzol erwärmt man den Kondensator auf 80°, von Toluol auf 110° und für die höheren Glieder auf 140°. Für die Fabrikation von Anilinblau wünscht man möglichst reines Benzol, während das für Anilinrot 30 bis 40 Proz. Benzol und viel Toluol enthalten muss. Aus 100 Liter leichten Teeröles erhält man

unter 80° gegen 6 Liter Destillat.					
von	80 bis	82°	„	44	„ „ (Benzol)
„	82	„ 110°	„	6	„ „
„	110	„ 112°	„	17	„ „ (Toluol)
„	112	„ 150°	„	27	„ „

Die Carbonsäure und die Kresole gewinnt man aus den bei 150 bis 200° siedenden mittleren Ölen, welche 20 bis 25° Proz. in Natronlauge lösliche Bestandteile enthalten; sie werden mit Natronlauge von 1,3 spez. Gew. in Berührung gebracht. Die wässrige Lösung des rohen carbonsauren Natrons wird vom darauf schwimmenden Öl abgelassen und mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch zuerst die Homologen des Phenols (Kresole), und dann dieses

selbst zur Ausscheidung kommen. Die rohe Carbolsäure wird nun destilliert und die bei 186 bis 195° siedenden Teile gesondert aufgefangen; dieselben krystallisieren in der Kälte.

Das Naphtalin erhält man aus den zuletzt siedenden Bestandteilen des leichten Öls und aus den zuerst siedenden des schweren Öls durch Kälte, wobei es auskrystallisiert. Die Krystalle werden durch Natronlauge, Schwefelsäure und Waschen gereinigt und dann bei 210 bis 217° destilliert.

Das Anthracen findet sich in den letzten Teilen der schweren Öle, im sogen. grünen Schmierfett, welches nach einiger Zeit butterartig wird. Durch Pressen werden die flüssigen von den festen Teilen geschieden, letztere enthalten 12 bis 15 Proz. Anthracen und werden nun in der Wärme unter starkem Druck gepresst, wodurch sie 23 bis 33 prozentig werden. Der Rückstand wird gemahlen und mit schwersiedenden Naphtaölen in der Wärme gewaschen, wodurch Phenanthren und Fluoren entfernt werden. Das gewaschene, etwa 50prozentige Anthracen wird nun durch auf 220 bis 240° erwärmten Wasserdampf sublimiert. In den Kondensationskammern wird das Anthracen durch einen Sprühregen von Wasser verdichtet; es ist dann 50 bis 60prozentig und zur Alizarinbereitung brauchbar. Durch Destillation mit Ätzkali, oder Pottasche und Kalk, wird es weiter gereinigt von den Phenolen, dem Carbazol u. s. w.

Die Gruppe des Kohlenwasserstoffs: Benzol $C_6 H_6$.

Benzol oder **Benzin**, $C_6 H_6$. Das bereits 1825 entdeckte Benzol wird aus dem leichten Steinkohlenteeröl in schon erwähnter Weise gewonnen. Chemisch rein erhält man es durch Destillation von Benzoësäure mit 3 Teilen gelöschtem Kalk. Das aus Steinkohlenteer dargestellte Benzol enthält stets Thiophen, $C_4 H_4 S$, nicht aber das aus Benzoësäure erhaltene.

Das Benzol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,89 spez. G., siedet bei 80,5° und erstarrt schon bei 0° zu einer weissen, krystallinischen Masse, durch letzteres Verhalten wird es vom Toluol, das bei —28° noch nicht erstarrt, getrennt. In Wasser ist es unlöslich; es ist ein gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, S, P, J u. s. w. Es brennt mit leuchtender Flamme; sein Dampf findet sich im Leuchtgas, dessen Leuchtkraft er zwar sehr erhöht, jedoch in der Kälte durch Kondensieren und Festwerden die Leitungen verstopfen kann. Als Fleckenwasser (Benzin) findet Benzol vielfache Anwendung.

Das im Steinkohlenbenzol sich vorfindende Thiophen hat die Struktur

$$\begin{array}{c} CH=CH \\ | \\ >S \\ | \\ CH=CH \end{array}$$

und gehört nicht zu den eigentlichen aromatischen Körpern.

Es lässt sich allerdings auch als Benzol betrachten, in dem $C_2 H_2$ durch S ersetzt ist. Man erhält es durch Schütteln von ungereinigtem Teerbenzol mit konzentrierter Schwefelsäure als Sulfosäure, deren trockenes Bleisalz durch

Destillation mit Salmiak Tiophen nebst etwas Benzol liefert. Durch Wiederholung dieser Operation wird es gereinigt und bildet ein Öl von schwachem Geruch, das bei 84° siedet. Es gibt mit Schwefelsäure und etwas Isatin eine stark dunkelblaue Färbung (sogen. Indopheninreaktion).

Mit Chlor und Brom bildet das Benzol Monochlorbenzol C_6H_5Cl , Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$ bis zu Hexachlorbenzol C_6Cl_6 und analog C_6H_5Br , $C_6H_4Br_2$ bis zu C_6Br_6 ; mit Jod C_6H_5J bis zu $C_6H_3J_3$. Diese Körper entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Benzol in der Kälte, oder die Monoderivate aus Phenol und Chlorphosphor, Bromphosphor oder Jodphosphor.

Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$. Es wird im grossen hergestellt, indem man in ein Gemisch von 120 Teilen Salpetersäure von 1,4 spez. G. und 200 Teilen englischer Schwefelsäure unter Abkühlung 100 Teile Benzol einfliessen lässt. Am Ende lässt man die Temperatur auf etwa 80° steigen. Man erhält zwei Flüssigkeitsschichten, die obere ist Nitrobenzol, die untere die Säure. Das Nitrobenzol wird mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Aus 100 Teilen Rohbenzol erhält man gegen 145 Nitrobenzol. Es ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von dem Geruch des Bittermandelöls, siedet bei 210° und wird in der Kälte fest. Sein spez. G. ist 1,2; in Wasser ist es sehr wenig löslich. Mit Wasserdämpfen ist es leicht destillierbar; es wirkt stark giftig, besonders beim Einatmen der Dämpfe. Durch Reduktionsmittel in saurer Lösung entsteht Anilin.

Von dem im Handel vorkommenden rohen Nitrobenzol dient das reinere vom Siedepunkt 205 bis 210° zur Gewinnung von Anilin-Blau und Schwarz und als sogen. Mirbanöl; das schwerer siedende, Nitrotoluol haltige zur Fuchsingewinnung.

Dinitrobenzole. Von den 3 Isomeren findet nur das Metadinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, technische Verwendung zur Gewinnung brauner Farbstoffe (Phenylbraun, Bismarkbraun u. s. w.) Es wird ähnlich wie Nitrobenzol erhalten, jedoch in der Wärme; es bildet bei 90° schmelzende Nadeln. Das Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$, entsteht bei Anwendung sehr starker Säuren in der Wärme als bei 122° schmelzende Nadeln.

Benzolsulfosäure $C_6H_5.SO_3H$. Entsteht durch Kochen von Benzol und englischer Schwefelsäure, oder durch Schütteln von Benzol mit rauchender. Aus ihrem Blei- oder Barytsalz erhält man sie durch H_2S , resp. H_2SO_4 rein. Sie bildet zerfliessliche Krystalle, die leicht löslich sind. Sie ist eine starke Säure und

bildet gut krystallisierende Salze; mit schmelzendem Kali bildet sie Phenol.

Phenol oder **Carbolsäure** $C_6H_5 \cdot OH$ (s. Seite 22). Das Phenol wurde 1834 aus dem Steinkohlenteer gewonnen und Carbolsäure genannt. Da C_6H_5 als Radikal Phenyl heisst, so erhielt Phenol auch den Namen Phenylalkohol. Zum Unterschied von dem aus dem Buchenholzteer gewonnenen Kreosot bezeichnet man es auch mit dem Namen Steinkohlenteercreosot. Es findet sich fertig gebildet im Harn und im Bibergeil.

Die Gewinnung aus dem Teer ist bereits Seite 125 erwähnt worden. Zur weiteren Reinigung stellt man aus der käuflichen Carbolsäure durch Kali das Phenolkalium her, welches sich krystallinisch ausscheidet, und macht aus demselben das Phenol durch eine Säure frei.

Das völlig reine Phenol bildet farblose, lange Nadeln von 1,08 spez. G., die bei 42° schmelzen und bei 183° siedend. Durch einige Tropfen Wasser wird viel Phenol verflüssigt, obgleich es gegen 15 Teile Wasser von mittlerer Temperatur zur Lösung braucht; in siedendem Wasser löst es sich leicht. Es besitzt einen charakteristischen Geruch und wirkt stark antiseptisch und giftig. Seine Lösung wird durch Eisenoxydsalz violett gefärbt; ein mit HCl befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol purpurrot.

Die Carbolsäure findet Anwendung als antiseptisches Mittel (Listers Verband) und zur Desinfektion; sie wird meist als 2 bis 5prozentige Lösung für medizinische Zwecke benützt. Ferner dient Phenol zur Darstellung der Salicylsäure und der Pikrinsäure.

Der H der Hydroxylgruppe des Phenols ist sowol durch Metalle als auch durch Alkohol- und Säure-Radikale vertretbar. So gibt Phenol mit Kali und Natron die Salze Phenolkalium $C_6H_5 \cdot OK$ und Phenolnatrium $C_6H_5 \cdot ONa$, welche aber schon durch CO_2 zerlegt werden.

Leitet man Phenoldampf über erhitzten Zinkstaub, so bildet sich Benzol nach der auf Seite 124 erwähnten Gleichung. Chlor und Brom, sowie Jod bei Gegenwart von Jodsäure, wirken leicht auf Phenol ein. Chlor bildet mit Phenol die Verbindungen $C_6H_4Cl \cdot OH$; $C_6H_3Cl_2 \cdot OH$; $C_6H_2Cl_3 \cdot OH$ und $C_6Cl_5 \cdot OH$. Brom erzeugt die analogen Verbindungen, von welchen das Tri-

bromphenol $C_6H_2Br_3 \cdot OH$ aus Phenollösung durch Bromwasser gefällt wird.

Diese Substitutionsprodukte haben einen mehr säureartigen Charakter als das Phenol. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird das Halogen durch OH ersetzt; so gibt



Von den Nitroprodukten des Phenols ist am wichtigsten das **Trinitrophenol** oder die **Pikrinsäure** $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Die Pikrinsäure ist seit 1771 bekannt, und somit der älteste künstliche organische Farbstoff. Welter bemerkte 1799, dass ihr Kalisalz explosiv ist; von ihm führte die Pikrinsäure den Namen: Welters Bitter (als Ersatz für Hopfen). Sie wird durch Salpetersäure aus vielen organischen Stoffen erhalten, wie aus Seide, Wolle, Indigo, Harzen u. s. w. Gegenwärtig wird sie ausschliesslich aus der Carbolsäure, resp. aus Phenolsulfosäure, gewonnen.

Zur Darstellung im grossen ist folgende Methode die beste: In gusseisernen Apparaten mengt man gleiche Teile Carbolsäure und Schwefelsäure von 1,84 spez. G., erwärmt auf 100° und lässt in die so entstandene Phenolsulfosäure Salpetersäure einfließen. Nach dem Erkalten scheidet sich eine tief gelbe, krystallinische Masse aus, die mit kaltem Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird die Pikrinsäure aus heissem Wasser umkrystallisiert, oder es werden die gut krystallisierbaren Salze hergestellt.

Die Pikrinsäure bildet gelbe Prismen oder Blättchen, die bei 122° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert werden können; bei raschem Erhitzen tritt Explosion ein. Sie löst sich in 160 Teilen Wasser von 5° und in 26 von 79° , schmeckt intensiv bitter (daher der Name von $\piικρὸς$, bitter). Ihre gelbe Lösung färbt Seide und Wolle schön gelb, Baumwolle oder Leinwand dagegen nicht. Mit 4 bis 7 Gramm Pikrinsäure kann 1 Kg. Seide gefärbt werden. Durch Zusatz anderer Farbstoffe entstehen Mischfarben; z. B. mit Indigo Grün, mit Fuchsin Orange. Pflanzenfaser bedarf zuvor einer Beize, Tierfaser dagegen nicht.

Von den Salzen der Pikrinsäure sind das Kalium- und Ammoniumsalz in kaltem Wasser schwer löslich und sehr gut krystallisierbar; sie finden Anwendung zu Herstellung stark explosibler Stoffe und farbiger Flammensätze. So erhält

man ein schön grünes Feuerwerk durch 52 Teile Barytsalpeter und 48 pikrinsaures Ammoniak, und ein prachtvoll rotes durch 46 Teile Strontiansalpeter und 54 pikrinsaures Ammoniak.

Das pikrinsaure Kalium, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OK$, gibt mit Salpeter und Kohle gemengt sehr kräftige Schiesspulver, die bis zur 10fachen Wirkung des gewöhnlichen Schiesspulvers gebracht werden können. Sie enthalten 8 bis 20 Proz. Kaliumpikrat und sind bekannt unter den Namen: Designolles, Bobeuks oder Fontains Pulver.

Das Ammoniumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot ONH_4$, dient zur Herstellung von Brugères Pulver, bestehend aus 54 Teilen Ammoniumpikrat und 46 KNO_3 . Es ist etwa doppelt so kräftig als das gewöhnliche Pulver.

Die Pikratpulver verlieren aber nach längerem Aufbewahren an Wirksamkeit.

Nachweisbar ist die Gegenwart von Pikrinsäure durch den bitteren Geschmack und durch Cyankalium, welches dunkelrotes isopurpursäures Kali bildet.

Dioxybenzole. Die 3 möglichen und auch bekannten Isomeren von der Formel $C_6H_4(OH)_2$ sind:

In der Orthoreihe das Pyro- oder Brenzkatechin

„ „ Metareihe das Resorcin und

„ „ Parareihe das Hydrochinon.

Pyrokatechin wurde zuerst durch trockene Destillation des Katechus (Saft von *Mimosa catechu*) erhalten. Es entsteht beim Schmelzen von Ätzkali mit Chlor- oder Jodphenol sowie mit Phenolsulfosäure. Es bildet Nadeln, die bei 104° schmelzen und bei 245° destillieren; es ist leicht löslich in Wasser. Die Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün; bei Gegenwart von Alkali wird eine wässrige Lösung an der Luft grün, dann braun und schwarz.

Resorcin bildet sich durch Schmelzen einiger Harze (wie der *Asa fétida*) mit Ätzkali. Man stellt es im grossen dar durch Erhitzen von benzoldisulfosaurem Natron mit Ätznatron bei 270° , Lösen in Wasser und Versetzen mit Säure. Zur weiteren Reinigung wird es sublimiert oder aus Benzol krystallisiert. Es bildet farblose Krystalle, die bei 118° schmelzen und sublimiert werden können. Es ist leicht löslich in Wasser, von neutraler Reaktion; die Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett. Durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid bildet es Fluorescein, das zur Herstellung von Eosin und ähnlichen Farbstoffen dient. Es ist weniger giftig als Carbonsäure und wird in der Medizin verwendet.

Hydrochinon (s. Seite 22) entsteht durch trockene Destillation von Chinasäure, am leichtesten aus Chinonlösung durch Einleiten von SO_2 und Schütteln mit Äther. Es bildet bei 169° schmelzende Prismen, ist leicht löslich und gibt durch Oxydationsmittel Chinon.

Chinon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, wurde zuerst durch Destillation der Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten. Man stellt es dar durch Oxydation des Anilins, welches, in Schwefelsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, mit Kaliumdichromat versetzt wird. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Äther, worin sich das Chinon löst. Das Chinon bildet gelbe, bei 116° schmelzende Prismen, die sublimierbar sind. Es löst sich in warmem Wasser, Alkohol und Äther. Reduktionsmittel führen es in Hydrochinon (s. Seite 22) über. Durch Einwirkung von Chlor und Brom entstehen Substitutionen, von welchen am wichtigsten ist:

Tetrachlorchinon oder **Chloranil**, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$. Es entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chinon und wird dargestellt aus Phenolsulfosäure durch Zusatz von KClO_3 und HCl , wobei Dämpfe von unerträglichem Geruch entweichen. Die gewaschenen, gelben Krystallmassen werden hierauf mit starker Salzsäure gekocht und dann wird Salpetersäure dazu gefügt. Es bildet gelbe Blättchen, die sublimierbar sind. In Wasser ist es unlöslich. Es wirkt oxydierend und dient zur Gewinnung von Farbstoffen wie Alkaligrün oder Viridin. Mit Kalilösung gibt Chloranil das chloranilsaure Kalium $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2 \cdot (\text{OK})_2$, das in dunkelroten Krystallen sich ausscheidet.

Trioxybenzole $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$. Die 3 möglichen Isomeren sind: Pyrogallussäure, Phloroglucin und Oxyhydrochinon.

Pyrogallussäure oder **Pyrogallol** wurde bereits 1786 durch Destillation von Gallussäure erhalten. Die Gallussäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, wird dazu in Autoklaven mit Wasser auf 200° erhitzt, wodurch sie CO_2 verliert. Die Pyrogallussäure bildet weisse, bei 115° schmelzende Nadeln oder Blättchen, die durch vorsichtiges Erhitzen sublimiert werden können. Die Lösung derselben färbt sich durch Eisenchlorid rot. Ihre alkalische Lösung absorbiert leicht O unter Bräunung und dient deshalb zur Bestimmung von Sauerstoff. Sie reduziert die Edelmetalle aus deren Salzen.

Das Phloroglucin entsteht durch Schmelzen von Resorcin mit Ätznatron. Es bildet Krystalle, deren Lösung Holzsubstanz bei Gegenwart von HCl rötlich färbt, und mit Eisenchlorid dunkelviolett wird. Das Oxyhydrochinon bildet sich durch Schmelzen von Hydrochinon mit Ätzkali; seine Lösung färbt sich durch Eisenchlorid grünbraun.

Amidobenzol oder **Anilin** $C_6H_5 \cdot NH_2$, wurde zuerst 1826 bei der Destillation von Indigo (añil im spanischen) gewonnen. Durch Reduktion von Nitrobenzol erhielt es 1842 Zinin; 1856 stellte Perkin den ersten Anilinfarbstoff dar. Zur Darstellung im grossen wird Nitrobenzol (s. Seite 127) mit Eisen und HCl reduziert. In grossen, eisernen Apparaten lässt man zu Eisenspänen, Salzsäure und Wasser das Nitrobenzol einfliessen, erwärmt durch Dampf und trägt allmählich weitere Eisenspäne ein. Schliesslich setzt man Kalk dazu und destilliert durch gespannten Dampf das Anilin über. Zur weiteren Reinigung wird es destilliert. Es ist ölig und farblos, von schwachem Geruch und von 1,03 spez. G.; es siedet bei 183° . Von kaltem Wasser braucht es gegen 30 Teile zur Lösung; entzündet brennt sein Dampf mit russender Flamme. Es ist ein starkes Gift, durch dessen Wirkung die Arbeiter in den Anilinfabriken zu leiden haben. Das Anilin reagiert neutral, verdrängt aber in der Wärme H_3N aus Ammoniaksalzen. An der Luft wird Anilin braun; seine Lösung wird durch Chlorkalk blauviolett. Ein Fichtenspan wird durch Anilinsalze gelb.

Das möglichst reine Anilin dient zur Herstellung von Anilinblau, Anilinschwarz, Azofarbstoffen, Methylanilin u. s. w. Das rohe, zwischen 185 — 190° siedende Anilin enthält Toluidin mit gegen 35 Proz. Anilin und dient zur Gewinnung von Safranin. Das zwischen 190 und 200° siedende Rotöl wird zur Fuchsin-gewinnung gebraucht und enthält 10 bis 20 Proz. Anilin.

Salze des Anilins. Das salzsaure Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$, bildet leicht lösliche Nadeln und gibt mit $PtCl_4$ das Doppelsalz $(C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$; das Nitrat $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot NO_3H$, bildet rhombische Tafeln. Das Sulfat, $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$, ist leicht löslich in Wasser, das Oxalat, $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2C_2O_4$, schwer löslich.

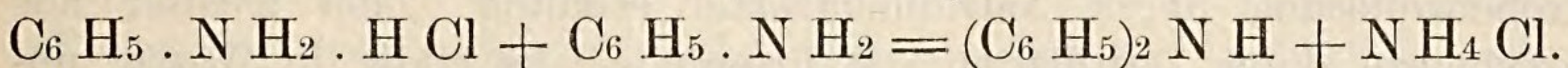
Im NH_2 des Anilins können H-atome durch Alkoholradikale ersetzt werden, z. B. $C_6H_5 \cdot NHCH_3$, Monomethylanilin; $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$, Dimethylanilin u. s. w.

Monomethylanilin, $C_6H_5 \cdot NHCH_3$, entsteht durch Einwirkung von Chlormethyl auf Anilin und durch Erhitzen von Holzgeist mit salzsaurem Anilin. Es ist eine farblose, bei 190° siedende Flüssigkeit. Durch Chlorkalk wird es nicht gefärbt und bildet nicht krystallisierende Salze. Durch Erhitzen auf 330° verwandelt es sich in Paratoluidin $C_6H_4CH_3 \cdot NH_2$.

Dimethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$. Das im grossen bereitete Methylanilin ist der Hauptsache nach Dimethylanilin mit wenig Monomethylanilin, und wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin mit Natronlauge oder Kalkmilch auf 100° und Einströmen von Chlormethyl bei einem Druck von 6 Atm.; das Methylanilin wird mit Wasserdampf abdestilliert. Auch durch Erwärmen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280° wird es im Druckkessel gewonnen und gleichfalls mit Wasserdampf abdestilliert.

Das Dimethylanilin ist ein bei 192° siedendes Öl; es bildet nicht krystallisierbare Salze und gibt mit Chlorkalk keine Färbung. Mit Benzotrichlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_3$, und Chlorzink liefert es den Farbstoff: Malachitgrün.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, wird erhalten durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin auf 250° unter einem Druck von über 4 Atm. nach der Gleichung:



Es bildet in Wasser unlösliche Blättchen, die bei 54° schmelzen und bei 310° siedend; es hat einen angenehmen Geruch und zeigt schwach alkalische Reaktion. Die Salze desselben werden durch Wasser zerlegt. Durch die geringste Spur Salpetersäure oder anderer Oxydationsmitteln wird es blau gefärbt. Es dient zur Darstellung von Diphenylaminblau.

Diazo- und Azoverbindungen des Benzols.

Diazobenzolnitrat, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3$ (siehe Seite 21). Es entsteht durch langsames Einleiten von salpetriger Säure in einen Brei von salpetersaurem Anilin und wenig Wasser bei Eiskühlung. Aus der abfiltrierten Lösung wird durch Alkohol und Äther das salpetersaure Diazobenzol in Krystallnadeln ausgeschieden, die im trockenen Zustand beständig sind; im nassen erleiden sie Zersetzung. Es ist in Wasser löslich, in Äther unlöslich. Beim Erhitzen explodiert es heftig. Mit Schwefelsäure bildet es Diazobenzolsulfat, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_4H$, das gleichfalls heftig explodiert.

Diazoamidobenzol, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht durch Eintragen von 1 Molekül Diazobenzolnitrat in die alkoholische Lösung von 2 Molekülen Anilin und Ausgiessen in Wasser, worin es krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung krystallisiert man es aus Benzol um. Es bildet goldgelbe Krystalle, die bei 91° schmelzen und stärker erhitzt explodieren. In Wasser ist es unlöslich. Seine alkoholische Lösung gibt mit Anilinsalz das isomere, zu den Azoverbindungen (s. Seite 21) zählende **Amidoazobenzol**, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, oder Anilingelb. Letzteres bildet gelbe Krystalle, die bei 123° schmelzen und stärker erhitzt destillieren. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Das oxalsaure Salz desselben dient als Anilin-

gelb zum Färben von Seide und Wolle. Die Sulfosäure desselben bildet das Säure- oder Echtgelb.

Diamidoazobenzol, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)_2$, entsteht aus einem Salz des Diazobenzols mit Metaphenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$, als blutroter Niederschlag; aus dem gelösten Niederschlag wird die Base mit H_3N gefällt. Das Diamidoazobenzol bildet gelbe, bei 117° schmelzende Krystalle. Es ist eine Base, welche mit Säuren krystallisierende Salze liefert. Das salzsaure Salz ist das Chrysoidin des Handels; es bildet schwarzgrüne Krystalle, die sich in Wasser mit rotbrauner Farbe lösen und in konzentrierter Schwefelsäure sich gelb färben. Es färbt orangerot, bei Gegenwart von zinnsaurem Natron als Beize scharlachrot.

Triamidoazobenzol, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)_2$, bildet als salzsaures Salz das Phenyl-, Bismarck- oder Manchesterbraun, auch Vesuvium genannt. Es wird gewonnen aus salzsaurer Metaphenylendiaminlösung durch NaN_2O als dunkelrote, krystallinische Masse. Phenylbraun färbt Wolle und Seide ohne Beize, Baumwolle muss durch Tannin zuvor gebeizt werden.

Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ (s. Seite 21). Es wird aus alkoholischer Nitrobenzollösung durch Natriumamalgam erhalten, oder leichter aus Azoxybenzol durch Destillation mit Eisenfeile. Es bildet in Wasser unlösliche, gelbrote Krystalle, die bei 293° destillieren.

Azoxybenzol, $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \\ | \\ C_6H_5 \cdot N \end{array} \text{O}$ (s. Seite 21). Es wird erhalten aus Nitro-

benzol mit Natriumamalgam, sowie durch Erhitzen von Nitrobenzol in alkoholischer Lösung mit Kali. Es bildet gelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 36° schmelzen; mit Eisenfeile erhitzt zerfällt es in Azobenzol und Anilin.

Hydrazobenzol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (s. Seite 21). Es entsteht durch Reduktion von Azobenzol und Azoxybenzol mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung. Es bildet schwach gelbe Blättchen, die bei 131° schmelzen.

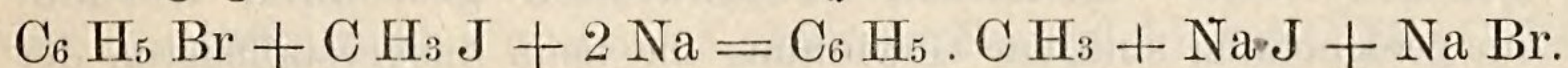
Tropäoline. Mit diesem Namen bezeichnet man Azofarbstoffe, welche leicht lösliche Alkalisalze der Sulfosäuren der Azobasen sind. Die gelben werden bezeichnet mit G oder Y, die orangen mit O, die roten mit R. Die Anzahl dieser Buchstaben soll die Intensität der Farbe ausdrücken. So ist z. B. Tropäolin O oder Chrysoin ein rotgelber Farbstoff von der Formel $C_{12}H_9N_2SO_5K$; es entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf eine Lösung von Resorcin in Kalilauge und Zusatz von Essigsäure als das saure Kalisalz der Resorcinazobenzolsulfosäure. Das Tropäolin O O O Nr. 1 ist das Natriumsalz der α -Naphtolazobenzolsulfosäure und entsteht aus Diazobenzolsulfosäure und Naphtol. Durch Kochsalz fällt aus der Lösung ein roter Niederschlag aus.

Das Goldorange, Orange III oder Helianthin des Handels ist das Ammoniaksalz der Dimethylanilinazobenzolsulfosäure und entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Dimethylanilin. Es bildet violett glänzende Blättchen, deren Lösung in Schwefelsäure durch Verdünnen mit Wasser schön rot wird. Es dient in der Alkalimetrie, da die

alkalische, orange Lösung durch Säuren rot gefärbt wird; durch CO_2 oder H_2S tritt keine Farbenänderung ein. Der Biebricher Scharlach ist das Natronsalz der β -Naphtholazobenzolazobenzoldisulfosäure und wird erhalten durch Einwirkung von schwefelsaurem Amidoazobenzol und rauchender Schwefelsäure, Neutralisieren mit Natron, Zusatz von Salzsäure, NaNO_2 und einer Lösung von Naphthol in Natronlauge und Aussalzen.

Die Gruppe des Kohlenwasserstoffs: Toluol C_7H_8 .

Toluol oder Methylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$, wurde im Steinkohlenteer 1849 gefunden. Es bildet sich auch bei Destillation des Tolubalsamharzes. Brombenzol und Jodmethyl in ätherischer Lösung geben durch Einwirkung von Natrium Toluol:



Es wird gewonnen aus dem im Handel vorkommenden rohen Toluol (s. Seite 125) durch fraktionierte Destillation bei 110 bis 111°. Es ist eine farblose, bei besagter Temperatur siedende Flüssigkeit von 0,88 spez. G., die bei -28° noch nicht erstarrt. (Trennung von Benzol). In Wasser ist es unlöslich; durch Oxydation mit Chromsäure bildet es Benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$. Durch rauchende Schwefelsäure gibt es 3 Toluolsulfosäuren, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Das Benzol des Handels enthält immer Toluol, besonders die bei höherer Temperatur siedenden Sorten (Siedepunkt des Benzols $80\frac{1}{2}^\circ$, des Toluols 111°). Zur Gewinnung des Anilinrots (Fuchsin) muss Toluol notwendig vorhanden sein.

Bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Toluol in der Kälte entstehen Para- und Orthoprodukte, von welchen die ersteren fest sind und mit Chromsäure beim Erhitzen substituierte Benzoësäuren geben. Das Parachlortoluol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_3$, gibt durch Oxydation Parachlorbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$.

Nitrotoluole, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3$. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol entstehen hauptsächlich Ortho- und Paranitrotoluol. Das erstere ist flüssig und siedet bei 223° , das letztere ist fest und siedet bei 237° . Das Nitrotoluol haltige Nitrobenzol dient zur Fuchsinbereitung.

Toluidine, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, oder Amidotoluole. Das durch Reduktion des rohen Nitrotoluols mit HCl und Eisen erhaltene Toluidin ist Ortho- und Paratoluidin. Das Orthotoluidin ist selbst bei -20° noch flüssig und wird durch Chlorkalklösung bei Gegenwart von Anilin violett gefärbt. Das Paratoluidin bildet blätterige Krystalle, die bei 45° schmelzen, und

wird durch Chlorkalk nicht violett; es ist das Material für die Fuchsingewinnung. Beide Toluidine siedend zwischen 198 bis 200° und bilden mit Säuren Salze.

Diese beiden Toluidine können getrennt werden ausser durch Abkühlung auch dadurch, dass bei teilweisem Versetzen von rohem Toluidin mit Oxalsäure oder Schwefelsäure das Paratoluidin sich zuerst mit der Säure verbindet, so dass das frei bleibende Orthotoluidin durch Wasserdampf überdestilliert werden kann.

Oxytoluole oder Kresole, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OH$. Die Kresole sind den ihnen homologen Phenolen sehr ähnlich und alle drei Modifikationen kommen im Steinkohlenteer vor, woraus sie aus den bei 188—200° siedenden Bestandteilen gewonnen werden.

Am geeignetsten sind zur Gewinnung die beim Auskrystallisieren der Carbonsäure bleibenden, öligen Mutterlaugen (s. Seite 125), woraus sie durch Lösen in Natronlauge, Fällen mit wenig Säure und Destillieren erhalten werden. Das Para- und das Orthokresol können aus ihren salpetersauren Toluidinen durch salpetrige Säure gewonnen werden, indem man, nach Überführung des gebildeten salpetersauren Diazotoluols in das schwefelsaure, letzteres durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Das Orthokresol schmilzt bei 31° und siedet bei 185°; durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd geht es in Salicylsäure über. Das Parakresol schmilzt bei 36° und siedet bei 199°; es bildet phenolähnlich riechende Prismen. Das Metakresol entsteht aus Thymol und P_2O_5 bei Einwirkung von schmelzendem Kali auf das Reaktionsprodukt; es ist eine bei 201° siedende Flüssigkeit.

Das rohe Kresol findet zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen Anwendung (s. Seite 117).

Dioxytoluole, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (OH)_2$. Von den 6 möglichen Isomeren sind zu erwähnen: Orcin und Homobrenzkatechin.

Orcin oder Metadioxytoluol findet sich in Flechten, die zur Gewinnung von Orseille und Lackmus dienen, teils im freien Zustand, teils als Orseillinsäure, $C_8H_8O_4$, oder Erythrin (s. Seite 101), und wird daraus durch Destillation oder durch Kochen mit starken Basen erhalten. Man erhitzt *Rocella tinctoria* mit etwas Kalkmilch zum Sieden und entfernt den Kalk durch CO_2 , dampft nach dem Abfiltrieren die Lösung zur Trockene und extrahiert den Rückstand mit Äther. Das Orcin bildet farblose Krystalle, die wasserfrei bei 106° schmelzen und bei 286° siedend. Es schmeckt süß, wirkt aber Ekel erregend und giftig. An feuchter Luft wird es rot; durch Luft und H_3N geht es in Orcein, $C_7H_7NO_3$, über; letzteres ist ein in Alkohol und Alkalien mit dunkelroter Farbe auflösliches Pulver und bildet den Hauptbestandteil der aus Flechten gewonnenen Farbstoffe, bekannt unter dem Namen Orseille oder Persio. In naher Beziehung dazu steht der Lackmusfarbstoff, der aus denselben Flechten wie das Orcein gewonnen wird; nur lässt man die Flechten unter Zusatz von Pottasche und Harn an der Luft gären und vermischt den erhaltenen blauen Brei mit Kreide oder Gips.

Homobrenzkatechin entsteht durch Erhitzen von Kreosol mit H J als nicht krystallisierbarer Sirup. Das Kreosol $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ O \cdot CH_3 \\ OH \end{cases}$ ist der Methyläther desselben und findet sich im Buchenholztee als bei 220° siedendes Öl.

Derivate des Toluols, entstanden durch Veränderung der Methylgruppe.

Wirkt Chlor in der Kälte auf Toluol ein, so findet Substitution im Benzolrest statt und es entsteht Chlortoluol $C_6H_4Cl \cdot CH_3$; in der Wärme dagegen tritt Substitution in der Methylgruppe ein und es entsteht Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, dann Benzylenchlorid = Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ und schliesslich Benzenylchlorid $C_6H_5 \cdot CCl_3$.

Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Dämpfe siedenden Toluols als eine unlösliche Flüssigkeit, die bei 177° siedet. Durch Kochen mit Wasser liefert es H Cl und Benzylalkohol, durch Oxydationsmittel Benzaldehyd und Benzoësäure.

Mit alkoholischem H_3N gibt es Benzylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, eine bei 183° siedende Flüssigkeit.

Benzalchlorid oder **Benzylenchlorid**, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, entsteht bei Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzylchlorid, sowie aus Benzaldehyd durch PCl_5 . Es ist ein bei 207° siedendes Öl, das durch Kochen mit Wasser Benzaldehyd (Bittermandelöl) gibt. Durch Erhitzen mit essigsauerm Natron und Essigsäureanhydrid entsteht Zimmtsäure. Benzalchlorid ist aus letzterem Grunde sehr wichtig für die künstliche Indigobereitung.

Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$, findet sich als Zimmtsäure- und Benzoësäure-benzylester im Peru- und Tolubalsam, sowie im Storax; er wird, wie bei Benzylchlorid erwähnt wurde, gewonnen, ferner aus Bittermandelöl durch Natriumamalgam. Er ist eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 206° siedet und in Wasser schwer löslich ist.

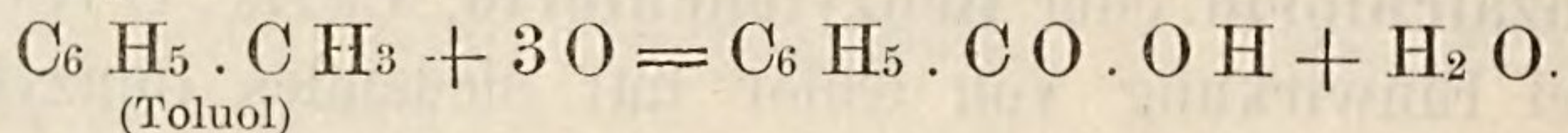
Benzaldehyd oder **Bittermandelöl**, $C_6H_5 \cdot COH$, wurde früher aus den bitteren Mandeln gewonnen; jetzt im grossen aus Benzylchlorid durch Kochen mit Wasser und Blei- oder Kupfernitrat und Abdestillieren. Zur Reinigung stellt man mit saurem schwefligsaurem Natron eine Krystallmasse her, die mit

Säuren zersetzt wird. Das aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln erhaltene Öl ist Blausäure haltig (s. Seite 115).

Der Benzaldehyd ist eine bei 179° siedende Flüssigkeit von starkem Geruch und in Wasser schwer löslich. Schon durch O der Luft und leichter durch Oxydationsmittel geht er in Benzoëssäure über. Durch Kochen mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid entsteht Zimmtsäure, $C_9 H_8 O_2$.

Der Benzaldehyd dient zur Darstellung der Benzoëssäure und der Zimmtsäure, sowie zur Gewinnung von Bittermandelölgrün.

Benzoëssäure, $C_6 H_5 \cdot C O \cdot O H$, findet sich im Benzoëharz, in welchem sie 1608 entdeckt wurde, und im Harn der Grasfresser. Aus dem Benzoëharz erhält man sie durch Sublimieren als noch ein flüchtiges Harz enthaltend, weshalb sie so für medizinische Zwecke vorgezogen wird. Aus dem Pferde- und Rindharn erhält man sie, indem man den Harn faulen lässt (wodurch die Hippursäure, $C_9 H_9 N O_3$, desselben in Benzoëssäure und Glycocoll zerfällt), denselben durch Kalkmilch klärt, das Kalksalz eindampft und mit $H Cl$ zersetzt. Künstlich erhält man Benzoëssäure aus dem Bittermandelöl durch Oxydation, aus dem Toluol und aus dem Benzalchlorid durch Chromsäure oder verdünnte Salpetersäure, z. B.



Auch durch Erhitzen von Phtalsäure, $C_8 H_6 O_4$, mit Calciumhydroxyd bildet sich benzoëssaurer und kohlenaurer Kalk.

Die Benzoëssäure bildet Krystallnadeln, die bei 120° schmelzen, bei 250° sieden und leicht sublimiert werden können. Sie hat meist einen schwach aromatischen Geruch, besonders die aus dem Benzoëharz gewonnene; chemisch rein ist sie geruchlos. In kaltem Wasser ist dieselbe sehr schwer löslich, leichter in kochendem; mit Wasserdampf ist sie leicht flüchtig und kann dadurch rein erhalten werden. Innerlich eingenommen wird sie durch den tierischen Organismus als Hippursäure ausgeschieden. Mit gelöschtem Kalk destilliert liefert sie $C O_2$ und Benzol. Sie ist eine ziemlich starke, einbasische Säure, welche meist leicht lösliche Salze bildet; das Eisenoxydsalz ist unlöslich.

Mit Salpeter und Schwefelsäure erwärmt, entsteht aus Benzoëssäure **Metanitrobenzoëssäure**, $C_6 H_4 \cdot N O_2 \cdot C O \cdot O H$, deren Barytsalz schwer löslich und gut krystallisierbar ist; dieselbe geht durch Reduktionsmittel (Eisenfeile und Essigsäure) in Amidobenzoëssäure,

$C_6H_4.NH_2.CO.OH$, über. Letztere krystallisiert und schmilzt bei 174° ; in alkoholischer Lösung wird sie durch salpetrige Säure in Diazoamido-benzoësäure verwandelt. Sie bildet zwei Arten von Salzen, indem sie sich den Metalloxyden gegenüber als Säure und den stärkeren Säuren gegenüber als eine Base verhält.

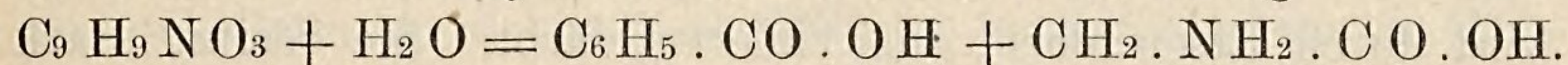
Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$, wird erhalten durch Erhitzen von Benzoësäure mit PCl_5 oder durch Einleiten von Chlor in Bittermandelöl als eine Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei 199° siedet und mit H_2O sich in HCl und Benzoësäure zersetzt. Mit Alkohol gibt diese Verbindung den durch seinen Geruch leicht erkennbaren Benzoësäure-äthyläther.

Benzoësäureanhydrid, $(C_6H_5.CO)_2O$, entsteht durch Erhitzen von benzoësaurem Natron mit Phosphoroxychlorid als in Wasser unlösliche Prismen, die bei 42° schmelzen und bei 360° siedend. H_3N gibt damit Benzamid, $C_6H_5.CO.NH_2$, welches auch aus Benzoylchlorid und H_3N erhalten wird, in glänzenden Blättchen, die bei 128° schmelzen und bei 290° siedend.

Benzoylglycocoll oder Hippursäure, $C_9H_9NO_3$ oder $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.OH$, findet sich im Harn der Pferde (ἵππος, Pferd). Benzoësäure und Chinasäure werden beim Durchgang in dem tierischen Organismus in Hippursäure verwandelt. Der Harn der Ochsen enthält gegen $2\frac{1}{2}$ Proz., der Pferdeharn gegen $\frac{1}{3}$ Proz. Hippursäure. Zur Gewinnung versetzt man den Harn mit wenig HCl , konzentriert durch Eindampfen und fällt die Hippursäure mit HCl aus. Zur Reinigung behandelt man die rohe Hippursäure mit Chlor, welches reine Hippursäure nicht angreift.

Künstlich erhält man die Hippursäure durch Erhitzen von Benzoësäureanhydrid mit Glycocoll, sowie von Benzamid mit Chloressigsäure.

Die Hippursäure bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei 187° schmelzen. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie durch Fäulnis geht die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll über nach der Gleichung



Die Verbindungen der Oxybenzylgruppe.

Die Oxybenzylverbindungen unterscheiden sich von den eben erwähnten Benzyl- und Benzoylverbindungen dadurch, dass sie im Benzolrest OH an Stelle von H enthalten, so dass sie zugleich Phenole sind.

Oxybenzylalkohol oder Saliginin, $C_6H_4.OH.CH_2.OH$, entsteht aus der Salicylsäure und dem Salicylaldehyd durch Natriumamalgam, sowie aus dem in der Weide enthaltenen Salicin $C_{13}H_{18}O_7$, welches unter

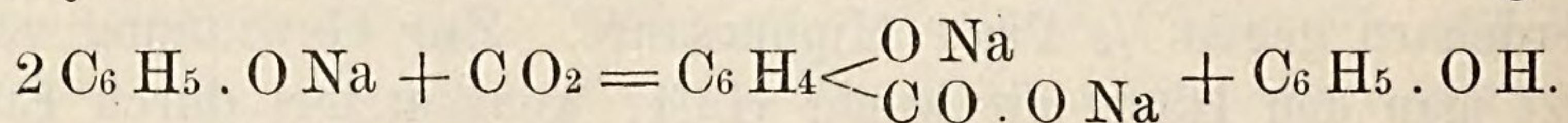
dem Einfluss von Fermenten, wie Emulsin, in Traubenzucker und Saligenin sich spaltet; letzteres wird durch Schütteln mit Äther gewonnen. Das Saligenin bildet Krystalle, die bei 100° sublimieren; in Wasser ist es leicht löslich. Durch Oxydationsmittel geht es in Salicylaldehyd und Salicylsäure über. Durch Eisenchlorid wird seine Lösung blau gefärbt.

Oxybenzylaldehyd oder **Salicylaldehyd**, $C_6H_4.OH.CHO$, wurde früher auch salicylige Säure genannt und ist mit der Benzoësäure isomer. Er findet sich in den Blüten der *Spiraea ulmaria*. Man erhält ihn durch Eingiessen von Chloroform in eine stark alkalische Lösung von Phenol in Natronlauge:

$C_6H_5.OH + CHCl_3 + 3NaHO = C_6H_4.OH.CHO + 3NaCl + 2H_2O$.
Er ist ein farbloses Öl von angenehm aromatischem Geruch, siedet bei 196° und löst sich in Wasser; die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. An der Luft bleibt er unverändert, verdünnte Salpetersäure oxydiert ihn zu Salicylsäure. Durch Natriumamalgam gibt er Saligenin.

Oxybenzoësäuren, $C_6H_4.OH.CO.OH$.

Die **Orthoxybenzoësäure** oder **Salicylsäure** findet sich als Methyläther im Wintergrünöl von *Gaultheria procumbens*, woraus durch Verseifen mit Natronlauge salicylsaures Natron erhalten wird. Künstlich erhält man sie durch Einwirkung von CO_2 auf Phenolnatrium, $C_6H_5.ONa$, bei 180° , wodurch sich salicylsaures Natron und Phenol bilden nach der Gleichung

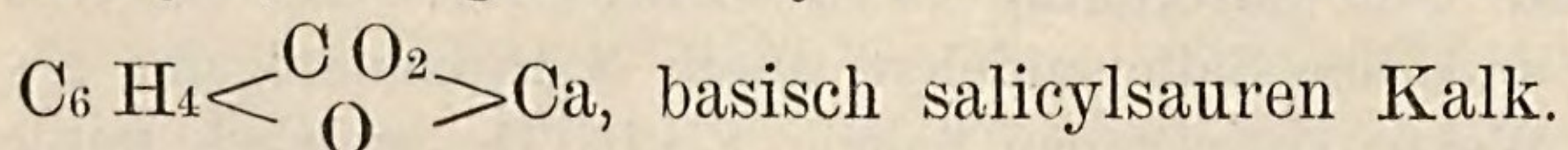


Zur Darstellung der Salicylsäure dampft man Phenol mit der richtigen Menge Natronlauge zur Trockene ein und leitet über die trockene, auf 100° erwärmte Masse CO_2 unter Steigerung der Temperatur auf 180° und schliesslich auf 200° , wobei das Phenol abdestilliert.

Das erhaltene salicylsaure Natron wird in Wasser gelöst und die Salicylsäure durch Schwefelsäure gefällt.

Die Salicylsäure bildet Prismen; in heissem Wasser ist sie ziemlich löslich, in kaltem nur sehr wenig. Sie schmilzt bei 155° und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Sie besitzt stark antiseptische Wirkung und hat vor der Carbolsäure den Vorzug, dass sie geruch- und geschmacklos ist, weshalb sie zum Konservieren von Getränken und Speisen verwendet wird.

In der Salicylsäure kann nicht nur der H der Carboxylgruppe durch Metall ersetzt werden, sondern auch der des Hydroxyls, so gibt Salicylsäure beim Kochen mit Kalkwasser



Die Metaoxybenzoësäure bildet sich beim Schmelzen von Chlor- oder Sulfobenzoësäure mit Kaliumhydroxyd. Sie krystallisiert in Nadeln und sublimiert unzersetzt; ihre Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, wirkt nicht antiseptisch und gibt mit Kalk oder Baryt kein basisches Salz.

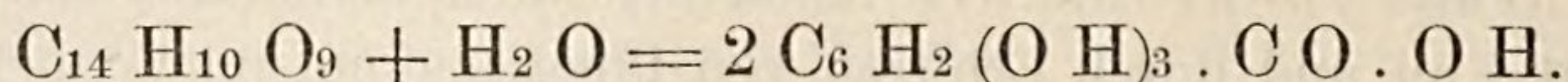
Die Paraoxybenzoësäure bildet sich durch Schmelzen von Gummiharzen mit Kali und durch Erhitzen von Phenolkalium im CO_2 -strom bei 220° . Sie bildet Prismen; ihre Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; sie ist nicht antiseptisch und gibt mit Baryt ein unlösliches basisches Salz.

Dioxybenzoësäure oder Protokatechusäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$, entsteht durch Schmelzen verschiedener Harze (wie Katechu) sowie von Triderivaten des Benzols (wie Bromparaoxybenzoësäure) mit Kali. Sie bildet Krystallnadeln, die bei 199° schmelzen und dann in CO_2 und Pyrokatechin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (s. Seite 130) sich zersetzen. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid grün. Ihr Aldehyd ist der Protokatechualdehyd, $\text{C}_6\text{H}_3(\cdot\text{OH})_2\cdot\text{CHO}$, welcher sich durch Einwirkung von Pyrokatechin und Chloroform in alkalischer Lösung bildet. Derselbe krystallisiert und schmilzt bei 150° . Der Methylprotokatechualdehyd, $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{OH}\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{CHO}$, ist bekannt unter dem Namen Vanillin, welches in den Vanilleschoten vorkommt und künstlich aus dem Glycosid im Cambialsaft der Coniferen, dem Coniferin, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$, durch Oxydation mit Chromsäurelösung im grossen als Ersatz der Vanille dargestellt wird. Das Vanillin bildet Krystalle, die bei 80° schmelzen und sublimierbar sind. Es besitzt Vanillegeruch und ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Trioxybenzoësäure oder Gallussäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$, findet sich frei in den Galläpfeln, im Tee u. s. w. Man gewinnt sie aus der Gerbsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$, durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien. Künstlich erhält man sie durch Schmelzen von Dijodsalicylsäure mit Ätzkali. Sie bildet weisse Nadeln von säuerlichem Geschmack, in kaltem Wasser ist sie schwer löslich; ihre Lösung gibt mit Eisenchlorid einen schwarzblauen Niederschlag, aus Silbersalzen scheidet sie metallisches Silber aus. Sie ist zwar einbasisch, es können jedoch auch noch die H-atome der drei Hydroxylgruppen durch Metalle ersetzt werden. Erhitzt man die Gallussäure auf über 200° , so spaltet sie sich in CO_2 und Pyrogallussäure (s. Seite 131). Die Galläpfel enthalten ausser Gallussäure noch die Digallussäure:

Gerbsäure oder Tannin $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Am reichsten an Gerbsäure sind die chinesischen und türkischen Galläpfel. Die Galläpfel werden gepulvert und mit Äther-Alkohol ausgezogen. Gibt man zur Lösung etwas Wasser, so enthält die untere wässerige Schichte die Gerbsäure gelöst. Durch Verdunsten derselben erhält man das Tannin als leicht lösliches,

amorphoses Pulver, welches sauer reagiert und dessen Lösung durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt wird. Durch tierische Häute wird der Gerbsäurelösung das Tannin völlig entzogen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien geht die Gerbsäure in Gallussäure über:



Gruppe von Verbindungen mit 8 C-atomen.

Die **Xylole** oder **Dimethylbenzole**, C_8H_{10} oder $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, bilden 3 Modifikationen, welche im Steinkohlenteer vorkommen und zwischen 136° bis 141° siedend (s. Seite 124). In den zwischen 136° bis 141° siedenden Bestandteilen des Teers finden sich 70 bis 85 Proz. Metaxylole.

Letzteres kann von dem mitvorhandenen Ortho- und Paraxylole durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure getrennt werden, welche das Metaxylole nicht angreift und die beiden anderen Xylole oxydiert. Schüttelt man die rohen Xylole mit englischer Schwefelsäure, so gehen Ortho- und Metaxylole in Lösung, während Paraxylole dadurch nicht angegriffen wird, sondern nur durch Vitriolöl. Ortho- und Metaxylole lassen sich dadurch trennen, dass das Natronsalz der Orthoxylole in Lösung krystallisierbar ist, während das der Metaxylole in der Mutterlauge bleibt.

Das Orthoxylole wird durch Einwirkung von Natrium auf Orthobromtoluol und Jodmethyl gewonnen. Es ist eine Flüssigkeit, die bei 141° siedet und bei -22° nicht fest wird.

Das Metaxylole wird nach erwähnter Methode aus dem Teerxylole gewonnen als eine bei 137° siedende Flüssigkeit.

Das Paraxylole wird durch Einwirkung von Natrium auf Parabromtoluol und Jodmethyl erhalten in farblosen Prismen, die bei 15° schmelzen und bei 136° siedend.

Den 3 Xylole entsprechen Nitroxylene $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2$ und Amidoxylene oder Xylidine $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$.

Phtalsäuren $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{OH})_2$. Von den 3 Isomeren wird die Orthophtalsäure mit Phtalsäure, die Metaphtalsäure mit Isophtalsäure und die Paraphtalsäure mit Terephtalsäure bezeichnet.

Die Phtalsäure bildet bei 184° schmelzende Blättchen, die Isophtalsäure bei über 300° schmelzende Nadeln und die Terephtalsäure ein ohne zu schmelzen sublimierbares Pulver. Das Barytsalz der Phtalsäure ist in Wasser sehr schwer löslich, das der Isophtalsäure leicht löslich und das der Terephtalsäure sehr schwer löslich. Wesentliche Unterschiede zeigen die Äther dieser drei Säuren; so ist z. B. der Methyläther der Phtalsäure flüssig, während der der Isophtalsäure bei 65° und der der Terephtalsäure bei 140° schmilzt. Phtalsäure wird durch energische Oxydationsmittel leichter zerstört als die beiden anderen.

Phtalsäure entsteht durch Oxydation von Orthoxylol mittels Kaliumpermanganat und wird gewonnen aus gechlorten Naphtalinen durch Salpetersäure. Im grossen erwärmt man Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, das durch Chlorieren von Naphtalin erhalten wird, mit Salpetersäure von 1,35 spez. G., bis die Masse homogen wird, und reinigt die Phtalsäure durch Umkrystallisieren. Sie bildet bei 184° schmelzende Blättchen, die höher erhitzt in Phtalsäureanhydrid und Wasser zerfallen. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht löslich in kochendem. Durch Erhitzen mit Überschuss von Kalk entsteht Benzol; erwärmt man dagegen ihr Kalksalz mit $\frac{1}{2}$ Molekül CaH_2O_2 auf 330° , so bildet sich benzoësaurer Kalk (s. Seite 138). Die Phtalsäure bildet als zweibasische Säure neutrale und saure Salze.

Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}>O$, entsteht durch Erhitzen der Phtalsäure auf 230° . Im grossen unterwirft man die rohe Phtalsäure der Sublimation in einem Luft- oder Kohlen-säurestrom. Es bildet bei 128° schmelzende und bei 277° siedende, prismatische Nadeln, die im kalten Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind. Wird Phtalsäureanhydrid mit Phenolen oder aromatischen Basen erhitzt, so entstehen unter Austritt von Wasser Phtaleine; so gibt Phenol das Phenolphtalein, Resorcin das Fluorescein, welches zur Darstellung des bekannten roten Eosins dient.

Mit PCl_5 erhitzt, entsteht Phtalsäurechlorid, $C_6H_4(COCl)_2$, ein bei 270° siedendes Öl.

Die **Isophtalsäure** erhält man durch Oxydation der Teerxylole mit Chromsäure, wodurch Orthoxylol zerstört wird, während sich Isophtalsäure (85 Proz.) und Terephtalsäure (15 Proz) bilden, von welchen das Barytsalz der ersteren leicht, das der letzteren schwer in kaltem Wasser löslich ist.

Die **Terephtalsäure** wird auch durch Oxydation des Terpentinöls durch Salpetersäure gewonnen.

Isomer mit den Xylolen ist das **Äthylbenzol**, C_8H_{10} oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Es wird aus Brombenzol, Bromäthyl und Natrium erhalten als eine bei 135° siedende Flüssigkeit.

Die Xylole geben durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die entsprechenden **Toluylsäuren**, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot OH$, welche Krystalle bilden. Die Orthoverbindung schmilzt bei 102° , die Metaverbindung bei 110° und die Paraverbindung bei 178° .

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der C_8 -Gruppe.

Hieher gehören das Styrol C_8H_8 oder $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$ und das Phenylacetylen C_8H_6 oder $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$.

Styrol oder Phenyläthylen, C_8H_8 , findet sich im Storax und steht zur Zimmtsäure in analoger Beziehung, wie Benzol zur Benzoësäure. Aus dem Storax wird Styrol erhalten durch Destillation mit Wasser. Es entsteht auch durch Erhitzen von Zimmtsäure, $C_6H_5 \cdot C_2H_2 \cdot CO \cdot OH$, mit Kalk. Es ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser und von aromatischem Geruch ist; es siedet bei 145° . Als ungesättigte Verbindung kann es noch 2 Atome der Halogene aufnehmen und gibt z. B. Styrolbromid, $C_8H_8Br_2$ oder $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, welches in bei 69° schmelzenden Blättern erhalten wird. Letzteres bildet sich auch durch Einwirkung von Brom auf Äthylbenzol.

Das **Phenylacetylen**, C_8H_6 , entsteht durch Erhitzen von Phenylpropiolsäure, $C_9H_6O_2$, mit Wasser auf 120° als angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 140° siedet.

Gruppe von Verbindungen mit 9 C-atomen.

Von den **Trimethylbenzolen** oder **Cumolen**, C_9H_{12} oder $C_6H_3(CH_3)_3$, finden sich im Steinkohlenteer das Mesitylen und das Pseudocumol.

Das **Mesitylen** enthält die drei CH_3 -Gruppen in der symmetrischen Stellung (1, 3, 5). Die Isolierung aus dem Steinkohlenteer ist schwierig; leicht erhält man es aus Aceton durch Erhitzen mit Schwefelsäure, $3(CH_3)_2CO = 3H_2O + C_6H_3(CH_3)_3$; also infolge der Überführung eines Fettkörpers in eine aromatische Verbindung. Es ist ein farbloses, nicht unangenehm riechendes Öl, das bei 163° siedet und in Wasser nicht löslich ist. Durch Oxydation entstehen die einbasische Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OH$, die zweibasische Uvitinsäure $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (CO \cdot OH)_2$ und die dreibasische Trimesinsäure $C_6H_3(CO \cdot OH)_3$.

Pseudocumol enthält die drei CH_3 -Gruppen in der unsymmetrischen Stellung (1, 3, 4). Es entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Bromparaxylool und Jodmethyl als eine bei 166° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation liefert es Xylylsäure, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OH$ und die Xylidinsäure $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (CO \cdot OH)_2$.

Von den isomeren **Propylbenzolen**, C_9H_{10} , entsteht das Normalpropylbenzol aus Benzylchlorid und Zinkäthyl als bei 157° siedende Flüssigkeit. Das Isopropylbenzol oder **Cumol** entsteht durch Destillation der Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$, unter Austritt von CO_2 , sowie aus Brompropyl, C_3H_7Br , und Benzol bei Gegenwart von Bromaluminium. Es ist ein bei 151° siedendes Öl.

Von den isomeren **Äthyltoluolen**, C_9H_{10} , entsteht die Metaverbindung durch Einwirkung von Natrium auf Bromäthyl und Metabromtoluol als eine bei 158° siedende Flüssigkeit, welche bei Oxydation durch Chromsäure Isophthalsäure bildet. Die Paraverbindung entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Jodäthyl und Parabromtoluol als bei 161° siedendes Öl, das durch Chromsäure zur Terephthalsäure oxydiert wird.

Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff der C_9 -Gruppe ist Allylbenzol oder **Phenylpropylen**, C_9H_{10} , oder $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH_3$, welches bei der Reduktion von Zimmtalkohol mit Natriumamalgam und Wasser sich

bildet als eine bei 165° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, die mit Brom Dibrompropylbenzol $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ liefert.

Zimmtalkohol (oder Styron, oder Phenylallylalkohol), $C_9H_{10}O$ oder $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot OH$, findet sich als Zimmtsäureester im flüssigen Storax und wird daraus durch Erhitzen mit Kalilauge gewonnen in glänzenden, bei 33° schmelzenden Nadeln. Er siedet bei 250° und geht bei gemässiger Oxydation in Zimmtsäure, bei stärkerer in Benzoësäure über; durch Platinschwarz bildet er bei Luftzutritt Zimmtaldehyd.

Zimmtaldehyd, C_9H_8O oder $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot COH$, ist im Zimmtöl und Cassiaöl enthalten. Aus dem Zimmtöl erhält man ihn durch Schütteln mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium und Zersetzen der erhaltenen Krystalle durch verdünnte Schwefelsäure. Künstlich gewinnt man ihn durch Destillation von zimmtsäurem und ameisensaurem Kalk. Er bildet ein in Wasser unlösliches Öl, das bei 247° siedet. An der Luft geht er in Zimmtsäure über.

Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$ oder $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot OH$ (Phenylacrylsäure), findet sich im Peru- und Tolubalsam, sowie im Storax, woraus sie sich durch Oxydation an der Luft bildet. Sie wird erhalten durch Erhitzen von Benzaldehyd (Gewinnung aus Toluol s. Seite 138) mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid und Ausscheidung der Zimmtsäure durch HCl ; oder durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, welches beim Chlorieren des kochenden Toluols entsteht (s. Seite 137), in Autoklaven auf 200° . Die Zimmtsäure bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 133° schmelzen und bei über 290° sieden. Durch Schmelzen mit Kali wird sie in Benzoësäure und Essigsäure zerlegt; mit Basen liefert sie krystallisierende Salze.

Mit Natriumamalgam entsteht Hydrozimmtsäure oder Phenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$; mit HCl , HBr und HJ entstehen Chlor-, Brom- und Jod-hydrozimmtsäuren, (z. B. $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot OH$, Dibromhydrozimmtsäure). Von Chlor- und Bromzimmtsäuren existieren je 2; die α - und die β -Chlorzimmtsäure entstehen aus Dichlorhydrozimmtsäure durch alkoholische Kalilauge, und analog die α - und β -Bromzimmtsäure.

Durch Nitrieren entstehen aus der Zimmtsäure Ortho- und Paranitrozimmtsäure.

Die Orthonitrozimmtsäure, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH=CH \cdot CO \cdot OH$, erhält man durch Eintragen

von Zimmtsäure in rauchende Salpetersäure bei 0° ; auf Zusatz von Wasser scheiden sich Ortho- und Paranitrozimmtsäure aus. Die erstere ist in heissem Alkohol leichter löslich als die letztere.

Leitet man in die kochende alkoholische Lösung HCl gasförmig ein, so scheidet sich der Äthyläther der Paranitrozimmtsäure in Krystallen ab. Aus dem Filtrat wird der Äther der Orthonitrozimmtsäure durch Wasser ausgeschieden, dann aus Äther umkrystallisiert und durch Alkalien verseift. Die Orthonitrozimmtsäure ist unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und bildet bei 240° schmelzende Krystalle. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie tief blau gefärbt. Brom gibt damit Orthonitrodibromhydrozimmtsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, welche bei 180° schmilzt und durch Natronlauge die Orthonitrophenylpropiolsäure liefert, welche durch Kochen mit Traubenzucker und Alkali Indigoblau gibt. (Eine wichtige Reaktion für die Gewinnung des künstlichen Indigoblaues).

Die **Paranitrozimmtsäure** wird nach schon erwähnter Methode in Krystallen gewonnen, die bei 286° schmelzen und auch in kochendem Alkohol schwer löslich sind.

Die **Metanitrozimmtsäure** entsteht durch Erhitzen von Metanitrobenzaldehyd, essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid in bei 196° schmelzenden Nadeln.

Amidozimmtsäuren $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$. Dieselben werden aus den entsprechenden Nitrozimmtsäuren durch Reduktion mit Eisenvitriol und Barytwasser erhalten. Die Orthoverbindung liefert gelbe Nadeln, die bei 158° schmelzen.

Die **Phenylpropiolsäure**, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, entsteht durch Kochen von Bromzimmtsäure und Dibromhydrozimmtsäure mit alkoholischem Kali, sowie durch Einwirkung von CO_2 und Natrium auf β -Bromstyrol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} = \text{CH}_2$, welches letzteres aus dem auf Seite 144 erwähnten Styrolbromid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$, durch Erhitzen für sich oder mit Kalk erhalten wird. Die Phenylpropiolsäure bildet bei 136° schmelzende Nadeln. Mit Natriumamalgam und Wasser entsteht Hydrozimmtsäure.

Die **Orthonitrophenylpropiolsäure** $\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ entsteht durch längeres Stehen einer Lösung der Orthonitrodibromhydrozimmtsäure (s. Orthonitrozimmtsäure) in überschüssiger Natronlauge, oder durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, dann Zusatz von Säure und Umkrystallisieren des erhaltenen Niederschlags aus heissem Wasser. Da sie zur Gewinnung des Indigoblaues dient, wird sie fabrikmässig hergestellt als gegen 25 prozentige Masse. Sie bildet farblose, bei 156° schmelzende Nadeln, die in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Durch Kochen mit Alkalien entsteht Isatin

$\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ (oder $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$), welches bei der Indigogruppe zu besprechen ist. Durch Reduktion in alkalischer Lösung durch Traubenzucker, Eisenvitriol, H_2S u. s. w. geht sie in Indigoblau über. Diese künstliche Indigodarstellung ist seit 1880 durch v. Baeyer entdeckt.

Gruppe von Verbindungen mit 10 C-atomen.

Von den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{14}$ könnten 3 **Tetramethylbenzole** $C_6H_2(CH_3)_4$ existieren, wovon 2 bekannt sind: Das symmetrische **Durol** und das unsymmetrische **Isodurol**.

Durol wird am besten erhalten durch Erhitzen von Dibromxylol mit Jodmethyl und Natrium auf 160° . Es bildet Krystalle, die bei 79° schmelzen und bei 190° sieden.

Isodurol entsteht durch Erhitzen von Brommesitylen mit Jodmethyl und Natrium als eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 196° siedet.

Von den isomeren **Propyltoluolen** oder **Cymolen** $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C & H_3 \\ C_3 & H_7 \end{smallmatrix}$ sind 6 möglich, wobei man die, welche die Isopropylgruppe enthalten, als **Isocymole** unterscheidet von den 3 normalen Cymolen. Von den letzteren ist am wichtigsten das **Paracymol** (Methylnormalpropylbenzol), gewöhnlich nur **Cymol** genannt. Es findet sich im römischen Kümmelöl, im flüchtigen Öle des Wasserschieflings, im russischen Terpentinöl u. s. w. Aus Kampher, $C_{10}H_{16}O$, wird es erhalten durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid durch Austritt von H_2O , aus Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, durch Erhitzen mit Jod unter Austritt von H_2 . Auch durch Einwirkung von Natrium auf Parabromtoluol und Jodpropyl entsteht Cymol. Es ist ein in Wasser unlösliches Öl von angenehmem Geruch, von 0,87 spez. Gew. und siedet bei 175° .

Von den Phenolen $C_{10}H_{13}.OH$ findet sich das Methylpropylphenol **Thymol**, $C_6H_3.CH_3.C_3H_7.OH$, mit Cymol im Thymianöl, woraus es durch Schütteln mit Kalilauge und Abscheiden mit HCl erhalten wird. Künstlich erhält man es aus Nitrocuminaldehyd durch PCl_5 und nachherige Reduktion mit HCl und Zn ; das so erhaltene Cymidin wird mit KNO_2 und Schwefelsäure versetzt und das Thymol durch Abdestillieren gewonnen. Es ist eine stark riechende, bei 220° siedende Flüssigkeit, welche in der Kälte Krystalle bildet, die bei 44° schmelzen. Es wirkt, wie Phenol, sehr stark antiseptisch. Des hohen Preises und des starken Geruches halber findet es als antiseptisches Mittel keine allgemeine Verwendung.

Von **Benzoltetracarbonsäuren**, $C_{10}H_6O_8$ oder $C_6H_2(COOH)_4$, sind 3 Isomerien möglich; erwähnenswert ist nur die Pyromellithsäure; sie entsteht durch Destillation der Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$, in bei 264° schmelzenden Krystallen. Die Mellithsäure oder Honigsteinsäure, $C_6(COOH)_6$, findet sich als Aluminiumsalz im Honigstein, der in einigen Braunkohlenlagern vorkommt. Durch Kochen des Honigsteins mit kohlensaurem Ammon bildet sich das lösliche Ammoniaksalz, woraus durch $BaCl_2$ das unlösliche Barytsalz gefällt wird, welches mit Schwefelsäure die freie Mellithsäure liefert. Sie krystallisiert in Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und bildet Salze, z. B. $C_6(COO)_6(NH_4)_6$ und $C_6(COO)_6Ba_3$.

Derivate mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

Diphenyl, $C_{12}H_{10}$ oder $C_6H_5.C_6H_5$. Bei allen Reaktionen, durch welche Phenylgruppen (C_6H_5) in Freiheit gesetzt

werden, vereinigen sich zwei derselben zu Diphenyl. So entsteht dasselbe bei Durchleiten von Benzol- oder Benzoësäuredampf durch glühende Röhren, wobei man das in der Vorlage erhaltene Produkt der Destillation unterwirft und das zwischen $250\text{--}260^\circ$ Siedende durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt. Ferner erhält man es durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Brombenzol. Es bildet grosse, in Wasser unlösliche, bei 71° schmelzende Blättchen und siedet bei 254° . Mit den Halogenen, Salpetersäure u. s. w. bildet es Substitutionsprodukte, z. B. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N O}_2$, u. s. w.

Diamidodiphenyl oder **Benzidin**, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{N H}_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und konzentrierter Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Azobenzol (s. Seite 134) in der Wärme. Durch Schwefelsäure stellt man das schwerlösliche Benzidinsulfat her, welches man durch H_3N zerlegt. Es bildet in kaltem Wasser schwer lösliche und bei 122° schmelzende Blättchen; das Sulfat ist in Wasser sehr schwer löslich.

Diphenylimid oder **Carbazol**, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N H}$, findet sich in den über 320° siedenden Bestandteilen des Teers und wird bei der Reinigung des rohen Anthracens erhalten (s. Seite 126). Es entsteht auch, indem man die Dämpfe von Anilin oder von Diphenylamin durch glühende Röhren leitet. Es bildet bei 238° schmelzende und bei 354° destillierende Blättchen.

Diphenylenmethan oder **Fluoren**, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C H}_2$, findet sich in den zwischen 295 bis 305° siedenden Bestandteilen des Teers. Es krystallisiert in bei 113° schmelzenden Blättchen und siedet bei 295° .

Diphenylmethan $\text{C}_{13}\text{H}_{12}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C H}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Die Diphenylmethangruppe enthält zwei und mehr Benzolreste, die durch Reste der Methankohlenwasserstoffe verbunden sind.

Das Diphenylmethan wird erhalten aus Benzylchlorid und Benzol durch Zinkstaub oder Aluminiumchlorid in angenehm riechenden Nadeln, die bei 27° schmelzen und bei 263° siedend. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert es das

Diphenylketon oder **Benzophenon** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C O}$. Es wird gewonnen durch Destillation von benzoësaurem Kalk neben Benzol. Es bildet in Wasser unlösliche Krystalle, die bei 297° destillieren.

Benzyltoluole $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C H}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C H}_3$ oder **Phenyltolylmethane**. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Benzylchlorid und Toluol entstehen Para- und Orthobenzyltoluol, welche durch Oxydation Benzoylbenzoësäuren $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C O}\cdot\text{O H}$ liefern, von welchen die Orthosäure auch aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid erhalten wird in bei 127° schmelzenden Krystallen, welche mit P_2O_5 bei 180° Anthrachinon liefern.

Diphenyläthan, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C H}\cdot\text{C H}_3$, entsteht aus Benzylchlorid und Natrium oder aus Benzol und Äthylenchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium. Es bildet in der Kälte Krystalle.

Triphenylmethan, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C H}$, wird erhalten durch Erhitzen von Benzalchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C H Cl}_2$, mit Quecksilberdiphenyl,

$(C_6H_5)_2Hg$, auf 150° , oder leichter durch Erhitzen von Benzol und Chloroform mit Aluminiumchlorid. Es bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei 93° schmelzen und bei 359° destillieren. Chromsäure oxydiert es zu Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3C.OH$, welches bei 159° schmelzende und bei über 360° siedende Prismen bildet. Durch rauchende Salpetersäure bildet das Triphenylmethan Trinitrotriphenylmethan, $(C_6H_4NO_2)_3CH$, als gelbe, bei 207° schmelzende Krystalle, welche durch Chromsäure in Trinitrotriphenylcarbinol, $(C_6H_4NO_2)_3C.OH$, übergehen. Letzteres bildet bei 172° schmelzende Krystalle, welche durch Reduktion mit Zink und Eisessig in Pararosanilin, $(C_6H_4.NH_2)_3.C.OH$, übergeführt werden.

Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$, entsteht aus Benzalchlorid, Anilin und Zinkstaub oder durch Erwärmen von Benzaldehyd, Anilinsulfat und Chlorzink mit verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Natronlauge. Es bildet bei 139° schmelzende Krystalle. Seine Salze geben durch Oxydation einen violetten Farbstoff: Benzalviolett.

Tetramethyldiamidotriphenylmethan, $C_6H_5.CH(C_6H_4.N(C_6H_5)_2)_2$, oder Leukomalachitgrün entsteht aus Bittermandelöl, sowie aus Benzalchlorid durch Dimethylanilin (s. Seite 133) und Chlorzink; ferner durch Reduktion des Malachitgrüns mit Zink und HCl . Es bildet in Wasser unlösliche Blättchen, die bei 94° schmelzen. An der Luft färbt es sich blaugrün; ebenso durch Oxydationsmittel. Es bildet als zweisäurige Base Salze. Durch Oxydation mit Braunstein und HCl (oder mit Schwefelsäure und PbO_2) entsteht

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, $C_{23}H_{26}N_2O$ oder $C_6H_5.CO.H.(C_6H_4.N(C_6H_5)_2)_2$, die Base des Malachitgrüns, welches $3(C_{23}H_{25}N_2Cl) + 2ZnCl_2 + 2H_2O$ ist. Zersetzt man das gut krystallisierende oxalsaure Salz der erwähnten Base mit H_3N , so scheidet sich die in Wasser kaum lösliche Base aus. In Alkohol löst sie sich mit grüner Farbe. Aus Benzol krystallisiert sie farblos. In Säuren löst sich die Base in der Kälte fast farblos auf, beim Erwärmen tritt Grünfärbung ein unter Abspaltung von Wasser. Die Salze mit organischen Säuren, sowie die neutralen Salze der Mineralsäuren sind sehr schön grün gefärbt; das oxalsaure Salz ist schwer löslich.

Das erwähnte Zinkdoppelsalz ist das **Malachitgrün**, Viktoriagrün, Bittermandelölgrün, Solidgrün u. s. w., welcher Farbstoff in kupferglänzenden Stücken in den Handel kommt und sehr beliebt ist. Der Farbstoff wird erhalten (ausser durch die schon erwähnte Oxydation von Tetramethyldiamidotriphenylmethan) im grossen durch Erhitzen von Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$, mit Dimethylanilin $C_6H_5.N(C_6H_5)_2$ und Chlorzink, Lösen in kochendem Wasser und Fällen des Farbstoffs mit Kochsalz; ferner durch Erhitzen von Dimethylanilin, Benzaldehyd und Chlorzink, Auswaschen mit heissem Wasser und Erwärmen mit Chloranil, $C_6Cl_4O_2$. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Base des Malachitgrüns entsteht die Sulfosäure, $C_{23}H_{23}(SO_3H)N_2$, deren Salze als Helvetiagrün in den Handel kommen.

Triamidotriphenylmethan, $C_{19}H_{19}N_3$ oder $CH(C_6H_4.NH_2)_3$, heisst auch **Paraleukanilin** und entsteht durch Reduktion der Pararosanilinsalze

mit Zink und H Cl. Es bildet in Wasser schwer lösliche, farblose Blätter und ist eine dreisäurige Base. Durch Oxydation mit Arsensäure oder Chloranil entsteht Pararosanilin.

Triamidotolyldiphenylmethan,

$C_{20}H_{21}N_3$ oder $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$, führt den Namen **Leukanilin** und wird erhalten durch Reduktion von Rosanilin mit Zink und H Cl oder mit Schwefelammonium. Es wird aus seinen Salzen durch H_3N als weisses, an der Luft sich rötendes Pulver abgeschieden, das in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Oxydationsmittel, wie Arsensäure oder Chloranil, verwandeln es in Rosanilin.

Rosaniline. Der im grossen hergestellte rote Farbstoff Fuchsin oder Anilinrot besteht aus einem Gemenge der salzsauren oder essigsauren Salze zweier Basen: Pararosanilin und Rosanilin.

Pararosanilin, $C_{19}H_{17}N_3, H_2O$ oder $(NH_2 \cdot C_6H_4)_3 \cdot COH$, ist Triamidotriphenylcarbinol und entsteht durch Oxydation von Paraleukanilin oder von Anilin mit Paratoluidin (s. Seite 135) mittels Arsensäure. Mit Säuren bildet es Salze z. B. $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$.

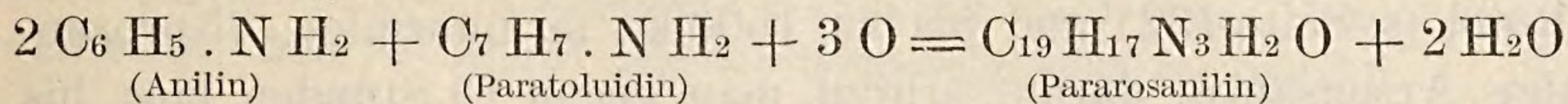
Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3, H_2O$ oder $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2 \cdot C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot COH$, ist Triamidodiphenyltolylcarbinol. Seine Salze entstehen durch Oxydation von Leukanilin, aus welchen Alkalien die freie Base abscheiden. Dieselbe krystallisiert aus Alkohol farblos, rötet sich aber an der Luft; ihre Diazoverbindungen entstehen durch salpetrige Säure und Rosanilinsalze und geben durch Kochen mit Wasser Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$. Das Rosanilin ist eine Base, die stärker als Ammoniak ist und einsäurige Salze, wie $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$, sowie die wenig beständigen dreisäurigen, wie $C_{20}H_{19}N_3 \cdot 3HCl$, bildet. Die ersteren Salze sind löslich und geben metallglänzende Krystalle; die Lösungen sind rot gefärbt und werden durch Reduktionsmittel in farblose Leukaniline übergeführt.

Die Anilinfarben.

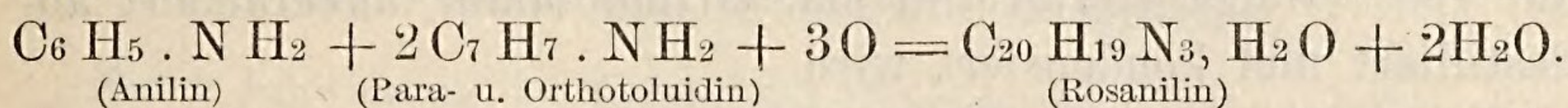
Geschichtliches. Schon 1835 fand Runge, dass Anilin mit Bleikalk eine purpurviolette Färbung gibt. 1843 wurde beobachtet, dass Schwefelsäure und chromsaures Kali bei Einwirkung auf Anilin ein Produkt von rein blauer Farbe geben. 1856 stellte Perkin diesen violett-blauen Farbstoff in grösserer Menge her und nannte ihn Mauvanilin.

Ein rot gefärbtes Produkt beobachtete 1843 Hofmann beim Behandeln von Anilin mit rauchender Salpetersäure. 1856 wurde das Fuchsin zuerst durch Natanson erhalten bei Einwirkung von Äthylenchlorid auf Anilin; gleichzeitig erhielt es Hofmann durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Anilin. 1859 fand das Fuchsin technische Verwendung, nachdem Verguin dasselbe durch Einwirkung von Chlorzinn und Anilin erhalten hatte. 1862 wurde durch Hofmann bewiesen, dass reines Anilin keine rote Farbe zu erzeugen imstande ist, sondern dass nur ein Gemeng von Anilin und Toluidin dazu sich eignet; er erkannte alle diese roten Farbstoffe als Salze einer im freien Zustand farblosen Base (des Rosanilins).

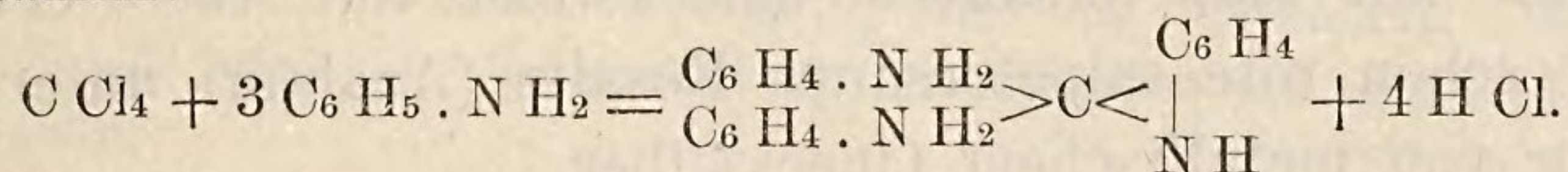
Fuchsinbereitung. Das dazu dienende Anilin muss Anilin und Toluidine enthalten (s. Seite 132 und 135) und wird durch Arsensäure u. s. w. oxydiert. Reines Anilin bildet hiebei keinen Farbstoff; Anilin und Paratoluidin geben Pararosanilin nach der Gleichung:



und Anilin mit Paratoluidin und Orthotoluidin liefern Rosanilin:



Durch Chlorkohlenstoff entsteht beim Erhitzen mit Anilin auf 230° Pararosanilin:



Die im grossen gewonnenen Farbstoffe sind Salze des Rosanilins, wie $\text{C}_{20} \text{H}_{19} \text{N}_3 \cdot \text{H Cl}$, die zum kleineren Teil auch Salze des Pararosanilins enthalten.

Das zur Fuchsinbereitung im grossen dienende Anilin (Rotöl) wird aus einem Benzol gewonnen, welches 30 bis 50 Proz. Benzol und ausserdem Toluol enthält.

Daraus wird das Anilinrot nach 3 Hauptmethoden gegenwärtig fabrikmässig dargestellt:

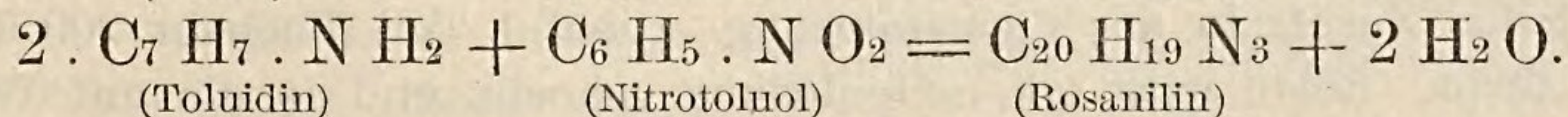
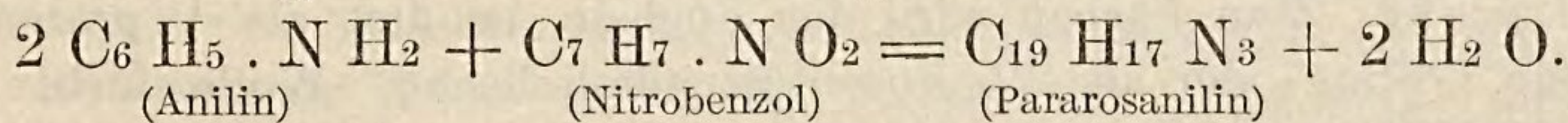
- a) durch das Nitrobenzolverfahren,
- b) durch das Arsensäureverfahren,
- c) durch das Quecksilberverfahren.

Das Nitrobenzolverfahren ist am schwierigsten zu handhaben, kommt aber immer mehr in Aufnahme, da es giftfreies Fuchsin liefert. Das Arsensäureverfahren ist leicht auszuführen, liefert aber einen arsenhaltigen und deshalb giftigen Farbstoff. Das Quecksilberverfahren wird nur selten angewendet.

Zuerst wird nach allen diesen 3 Methoden eine Rohschmelze in gusseisernen, geschlossenen Kesseln dargestellt.

a) Nitrobenzolverfahren.

Dasselbe gründet sich auf folgende zwei Reaktionen:



In den Schmelzkessel wird rohes Anilinöl (von 1,006 spez. G.), mit H Cl versetzt, auf 140° erwärmt, Nitrobenzol dazugeben (auf 100 Teile Anilin 50 Teile Nitrobenzol) und unter Zusatz von etwas Eisenfeile auf 190° erhitzt. Das unverändert

gebliebene Nitrobenzol und Anilin werden durch Wasserdampf übergetrieben.

b) Arsensäureverfahren.

Dasselbe gründet sich auf O-abgabe der Arsensäure, welche in arsenige Säure übergeht. In den Kessel gibt man 1000 kg Rotöl (s. Seite 132) und bis zu 1500 kg sirupförmige, 75prozentige Arsensäure; darauf erhitzt man gegen 10 Stunden lang bis auf 190° , wobei viel Anilin und Orthotoluidin unverändert abdestilliert und kondensiert wird.

c) Quecksilberverfahren.

Anilin mit salpetersaurem Quecksilber auf 100° erwärmt gibt das schön rote salpetersaure Rosalin (Azalaïn) unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber.

Die nach dem Nitrobenzolverfahren erhaltene Rohschmelze enthält salzsaures Rosanilin, die nach dem Arsensäureverfahren gewonnene arsenigsaures und arsensaures Rosanilin. Die Rohschmelze wird in Kesseln mit Wasser auf 140° erhitzt unter Umrühren und dann filtriert. Das Filtrat wird nun mit Kochsalz (im gleichen Gewicht wie die Schmelze) versetzt, wodurch das in Kochsalzlösung schwer lösliche Fuchsin sich ausscheidet und das arsenigsaure und arsensaure Salz in salzsaures übergeht. Das ausgeschiedene Fuchsin wird nach dem Waschen in kochendem Wasser gelöst und wieder zum Krystallisieren gebracht. Aus 100 Teilen Rotöl erhält man 30 bis 40 Proz. Fuchsin. Bei dem Arsensäureverfahren wird der arsenhaltige Rückstand wieder auf Arsensäure verarbeitet.

Das salzsaure Rosanilin oder Fuchsin bildet grün metallisch glänzende Krystalle, die sich in Alkohol und in Wasser auflösen. Eine Lösung von 1 mg Fuchsin in 25 Liter Wasser zeigt noch deutlich rote Färbung. Durch Säuren wird Fuchsinlösung gelb gefärbt; Alkalien entfärben dieselbe unter Fällung von Rosanilin.

Fuchsin kostete 1866 noch 1200 Mark; gegenwärtig nur gegen 15 Mark per kg. Zum Färben wird das Fuchsin benützt als $\frac{1}{2}$ prozentige wässrige Lösung oder als $2\frac{1}{2}$ prozentige alkoholische. Wolle färbt sich ohne jeden Zusatz in der Fuchsinlösung, wobei 1 Teil Fuchsin 200 Teile Wolle färbt. Seide wird mit Seifenlösung gekocht und in ein mit Weinsäure oder Essigsäure versetztes Wasserbad gebracht, dem man Fuchsinlösung zusetzt. Baumwolle wird zuvor mit gerbsäurehaltigem Material gebeizt, in Brechweinsteinlösung getaucht und dann gefärbt, oder durch essigsaure Thonerde, Chlorzinn u. s. w. gebeizt. Zum Druck wird Baumwolle zuvor mit Albumin als Beize versetzt.

Löst man Rosanilin in rauchender Schwefelsäure, so bildet sich Rosanilinsulfosäure, deren Natronsalz das Säure-Rubin oder Fuchsin-S des Handels ist, welches auch saure Beize verträgt.

Als Nebenprodukt bei dem Arsensäureverfahren erhält man Chrysanilin, $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$, dessen Salze Seide und Wolle schön gelb färben. Phosphin ist das salpetersaure Chrysanilin (mit etwas Rosanilinsalz) und färbt Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle solid rot (granat).

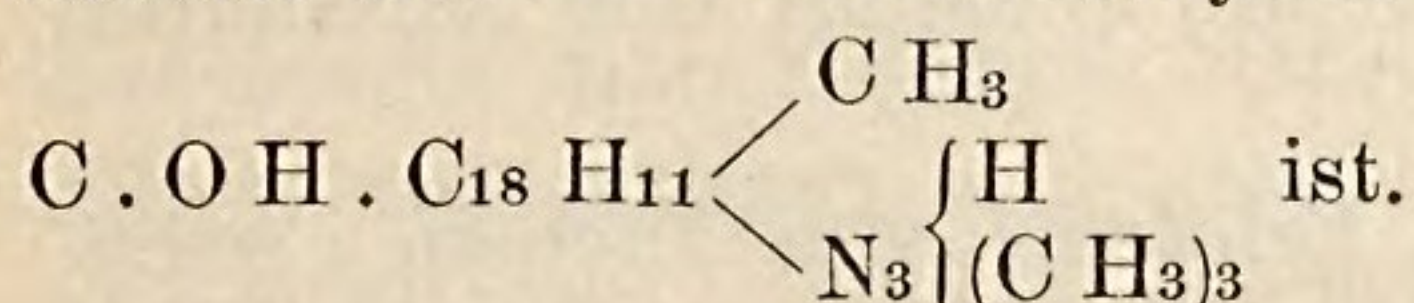
Methylierte und äthylierte Rosaniline.

Durch Einwirkung der Jodide und Chloride der Alkyle auf Rosanilin können die H-atome der Amidgruppen durch Alkyle ersetzt werden; es entstehen zunächst violette Farbstoffe, wie das Jodviolett. Wirkt auf das Jodviolett nochmals Jodmethyl ein, so entsteht ein grüner Farbstoff, das Jodgrün.

Billiger als diese Produkte kommen Methylviolett und Methylgrün. Ersteres wird ähnlich der Rosanilinbildung aus methylierten Anilinen hergestellt; durch Einwirkung von Jod- oder Chlormethyl geht es in Methylgrün über. Diese letzteren Farbstoffe kommen billiger als Jodviolett und Jodgrün und werden deshalb in grösseren Mengen fabriziert als die ersteren.

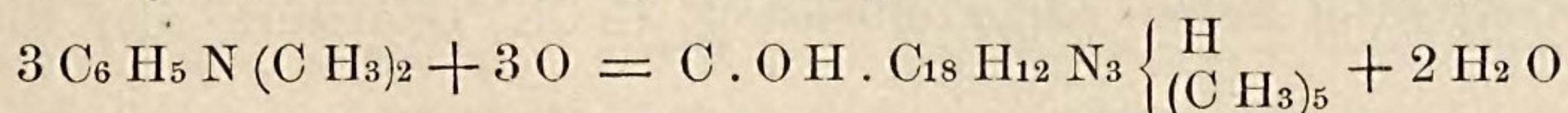
Hofmanns Violett oder **Jodviolett** oder **Dahlia** u. s. w. Seit 1863 wird dieser Farbstoff hergestellt durch Erhitzen von Rosanilinsalz mit Jodäthyl oder Jodmethyl und Alkohol oder Holzgeist auf 100° . Das aus Äthylderivaten bestehende ist mehr bläulich violett, während das Methyl-derivate des Rosanilins enthaltende rötlich violett färbt.

Dem Jodviolett kommt die Formel $C_{19}H_{11}(CH_3)N_3(CH_3)_5 \cdot HJ$ zu, dessen Base Pentamethyltriamidatolyldiphenylcarbinol:



Methylviolett wird erhalten mittels Oxydation des Dimethylanilins durch salpetersaures Kupfer oder durch $KClO_3$ und Kupfervitriol, wobei solche Gemische unter Zusatz von Sand längere Zeit auf 40 bis 60° erwärmt werden.

Die Oxydation des Dimethylanilins geht nach der Gleichung



vor sich; letzteres ist Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol, dessen Salze die Farbstoffe bilden, z. B. $C.C_{18}H_{12}N_3.(CH_3)_5 \cdot HCl$. Aus diesen Salzen wird durch Natronlauge die erwähnte freie Base abgeschieden als ein rotbraunes, in Wasser unlösliches Pulver. Mit rauchender Schwefelsäure bildet dieselbe eine Sulfosäure, deren Natriumsalz als Säureviolett oder Violett-S zum Färben dient.

Methylgrün oder **Lichtgrün** ist ein Zinkdoppelsalz und wird im grossen dargestellt, indem man in eine Lösung von Methylviolett in Holzgeist, die sich in einem Autoklaven befindet und mit Natronlauge versetzt ist, Chlormethyl einströmen lässt. Nach Schliessung des Autoklaven wird auf 95° erhitzt, darauf das unveränderte Violett durch Alkalien abgeschieden, das

Filtrat angesäuert und durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz der Farbstoff gefällt. Es bildet glänzende, in Wasser leicht lösliche, grüne Blättchen; aus der Lösung wird durch Alkalien keine Fällung erzeugt.

Das Methylgrün hat die Zusammensetzung



Jodgrün oder **Nachtgrün** wird seit 1866 hergestellt, ist aber durch Methylgrün und Malachitgrün fast ganz verdrängt. Es ist ein Pikrat- oder ein Zinkdoppel-salz und wird erhalten durch Erhitzen von essigsaurem Rosanilin, Jodmethyl und Methylalkohol in Autoklaven. Die vom violetten Farbstoff befreite Lösung wird mit Pikrinsäure versetzt, wodurch das Grün als Pikrat sich ausscheidet. Später kam das Chlorzinkdoppelsalz in den Handel als $\text{C}_{26} \text{H}_{33} \text{N}_3 \text{O} \text{Cl}_2 \cdot \text{Zn} \text{Cl}_2$.

Aldehydgrün wird (seit 1862) erhalten durch Kochen von schwefelsaurem Rosanilin, Aldehyd und unterschwefligsaurem Natron mit Wasser, und Fällen der Lösung mit Chlorzink oder Tannin. Das Aldehydgrün wird nicht mehr verwendet; es hat die Zusammensetzung $\text{C}_{22} \text{H}_{27} \text{N}_3 \text{S}_2 \text{O}$.

Phenylierte Rosaniline. Durch Erhitzen von Rosanilinsalzen mit Anilin wurden 1860 violette und blaue Farbstoffe erhalten. Das salzsaure Triphenylrosanilin $\text{C}_{20} \text{H}_{16} (\text{C}_6 \text{H}_5)_3 \text{N}_3 \cdot \text{H} \text{Cl}$ ist das in Wasser unlösliche Anilinblau. Das wasserlösliche Anilinblau ist das Natronsalz der Sulfosäure, welche durch Lösen von Anilinblau in konzentrierter Schwefelsäure entsteht. Das Grünstichblau ist fast reines Triphenylrosanilin- oder Tritolylrosanilinsalz; das Rotstichblau besteht aus Salzen von Monophenylrosanilin und Diphenylrosanilin. Dieselben sind wesentlich durch andere Farbstoffe verdrängt worden.

Das Grünstichblau wird erhalten aus reinstem Anilin (s. Seite 132), Rosanilin und Benzoësäure bei Erhitzen auf 180° . Die Schmelze wird mit Salzsäure versetzt und die oben schwimmende Schichte des salzsauren Triphenylrosanilins abgenommen.

Das Rotstichblau erhält man durch Erhitzen von Fuchsin, essigsaurem Natron und Anilin auf 175° .

Das wasserlösliche Anilinblau ist das Natronsalz der erwähnten Sulfosäure.

Diphenylaminblau bildet sich, ähnlich wie aus Dimethylanilin Methylviolett entsteht, aus Diphenylamin, $(\text{C}_6 \text{H}_5)_2 \text{N} \text{H}$, durch Oxydation. Als Oxydationsmittel dienen Chlorkohlenstoff, $\text{C}_2 \text{Cl}_6$, Oxalsäure oder Kupfernitrat.

Zur Gewinnung wird ein Gemeng von Diphenylamin und Ditoluyamin mit Chlorkohlenstoff (zuletzt bis auf 180°) erhitzt. Der Rückstand muss fest sein und sich in Alkohol mit blauer Farbe lösen. Oder es wird Diphenylamin mit Oxalsäure anhaltend auf 130° erwärmt. Durch $\text{H} \text{Cl}$ oder Essigsäure wird die Base in das Salz verwandelt.

Das Diphenylaminblau bildet eine bronzefarbige Masse; durch Schwefelsäure geht es in die Sulfosäure über, deren Salze als wasserlösliches Diphenylaminblau Verwendung finden. Letzteres wird erhalten durch Erhitzen von Diphenylamin, Oxalsäure und Schwefelsäure bis auf 130° . Der in verdünnter Säure gelöste Farbstoff wird für Seide in das Ammoniaksalz, für Wolle in das Natronsalz und für Baumwolle in das Kaiksalz verwandelt.

Methyldiphenylaminblau entsteht, analog wie Diphenylaminblau, durch Erhitzen von Methyldiphenylamin mit Chloranil oder Oxalsäure auf 120° . Die Salze seiner Sulfosäure dienen zum Färben, oder auch die alkoholische Lösung des Methyldiphenylaminblaus. Ein noch reicheres Blau liefert Äthyldiphenylamin.

Pariser Grün wurde erhalten durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Benzylderivate des Anilins und Toluidins. Es ist unlöslich in Wasser und auch in Alkohol nur in geringer Menge löslich. Geeigneter als Farbstoff ist das

Alkaligrün oder **Viridin**. Dasselbe ist das Alkalisalz einer Sulfosäure, welche durch Auflösen des durch Erwärmen von Benzylidiphenylamin, $(C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, (durch Benzylchlorid und Diphenylamin erhaltbar), mit Chloranil oder Arsensäure gewonnenen Produktes dargestellt wird.

Anilinschwarz, $C_{30}H_{27}N_3$, scheint zu den Azoverbindungen zu gehören und entsteht durch Oxydation des Anilins in wässriger Lösung bei Gegenwart von Kupfersalz oder Vanadiumsalz. Es bildet sich in Substanz durch Erwärmen von $KClO_3$, Kupfervitriol, salzsaurem Anilin, Salmiak und Wasser auf 35° . In der Schwarzfärberei wird es auf der Faser erzeugt; für Baumwolle eignet sich ein Bad aus salzsaurem Anilin, $KClO_3$ und vanadinsaurem Ammoniak.

Violanilin oder **Azodiphenylblau**, $C_{18}H_{15}N_3$, entsteht bei der Oxydation von reinem Anilin durch Arsensäure und findet sich deshalb immer in der Fuchsinmelze. Es bildet sich auch durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Nitrobenzol, Amidoazobenzol u. s. w. Die Farbstoffbase ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol; ebenso verhält sich das salzsaure Salz. Letzteres heisst im Handel spritlösliches Indulin, das Natronsalz der Sulfosäure wasserlösliches. Mit dem Namen **Induline** bezeichnet man mehrere blau bis schwarze Farbstoffe, welche durch Erhitzen von Aminen und Azoverbindungen gewonnen werden. Die Nigrosine dienen zum Schwarzfärben und entstehen durch Erwärmen von Anilin, Zinnchlorid und Nitrobenzol auf gegen 240° . Statt Zinnchlorid können auch andere Metallchloride, ferner Arsensäure oder Nitrobenzol aus Anilin Nigrosin erzeugen.

Die spritlöslichen Induline dienen zum Färben von Seide und mit Gerbstoff gebeizter Baumwolle, die wasserlöslichen in der Wollenfärberei.

Vom Toluol ausgehend erhält man Farbstoffe unter dem Namen **Safranine**, welche durch Oxydation von Amidoderivaten des Toluols erhalten werden. Hieher gehört ausser dem Safranin noch das Mauveïn.

Safranin, $C_{21}H_{20}N_4$, entsteht durch Erhitzen von Amidoazotoluol mit salzsaurem Orthotoluidin, ferner durch Oxydation von Toluidin und Toluylendiamin mit Chromsäure. Es bildet leicht lösliche, rotbraune Kristalle. Das salzsaure Safranin, $C_{21}H_{20}N_4 \cdot HCl$, ist leicht löslich; die Lösung hat eine rotgelbe Farbe und dient besonders zum Färben der Baumwolle an Stelle von Safflor.

Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$, ist der älteste Anilinfarbstoff. Es wird erhalten durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Toluidin haltiges Anilin. Dieser Farbstoff ist jetzt nicht mehr im Gebrauch; sein

Sulfat bildete den eigentlichen Farbstoff. Die violette Lösung desselben wurde direkt zum Färben von Seide und Wolle verwendet.

Methylenblau ist $C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl$ und wird erhalten durch Behandeln von Nitrosodimethylanilin in saurer Lösung mit H_2S und Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumdichromat. Der Farbstoff wird aus der Lösung durch Kochsalz und Chlorzink gefällt; er bildet blaue Blättchen und ist in Wasser leicht löslich. Er findet wegen seiner Schönheit ausgedehnte Anwendung in der Baumwollfärberei unter dem Namen **Echtblau**.

Phenolfarbstoffe.

Corallin. Bereits 1834 erhielt Runge aus dem Destillationsrückstand von roher Carbolsäure mit Kalk ein lösliches, rotes Kalksalz, in dem er Rosolsäure annahm; er beobachtete, dass diese Säure mit Beizen schöne Farben liefert. 1859 wurde durch Kolbe und Schmitt dieser Farbstoff aus Phenol durch Oxalsäure und Schwefelsäure erhalten und kam unter dem Namen: **Corallin** in den Handel.

Aus reinem Phenol bildet sich jedoch kein Farbstoff und ebenso wenig aus reinem Kresol, dagegen aus einem Gemenge dieser beiden, also aus roher Carbolsäure. Der daraus durch Oxydationsmittel, Oxalsäure u. s. w. entstehende rote Farbstoff, Corallin genannt, enthält zwei Bestandteile: Aurin oder Pararosolsäure $C_{19}H_{14}O_3$ und Methylaurin $C_{20}H_{16}O_3$.

Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$ oder $\begin{array}{c} H\ O \cdot C_6H_4 \\ H\ O \cdot C_6H_4 \end{array} > C \begin{array}{c} \nearrow C_6H_4 \\ \searrow O \end{array}$. Dasselbe entsteht aus Pararosanilin durch salpetrige Säure. Der Farbstoff des Handels Corallin wird gewonnen aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure nach der Gleichung: $C_2H_2O_4 + 3 C_6H_5 \cdot OH = C_{19}H_{14}O_3 + C H_2 O_2 + 2 H_2 O$.
(Oxalsäure) (Phenol) (Aurin) (Ameisensäure).

Im grossen erhält man das Corallin durch anhaltendes Erhitzen von Carbolsäure, wasserfreier Oxalsäure und Schwefelsäure auf 130° , bis die Gasentwicklung schwach wird. Die erhaltene Masse wird in Wasser gegossen, worin der Farbstoff unlöslich ist. Rein erhält man daraus Aurin, indem man in die alkoholische Lösung des Corallins H_3N einleitet und die abgeschiedenen Krystalle des Ammoniaksalzes $C_{19}H_{14}O_3 (NH_3)_3$ durch HCl zersetzt.

Das Aurin bildet metallglänzende Prismen, welche im reflektierten Licht einen himmelblauen Schimmer besitzen. Es ist in Wasser nahezu unlöslich; mit gelbroter Farbe ist es in Essigsäure, Alkohol und Salzsäure löslich und mit fuchsinroter in Alkalien. Aus heissen alkalischen Lösungen wird es durch HCl in rötlich gelben Nadeln abgeschieden. Bei über 220° schmilzt es unter Bildung von Phenol. Mit schwefliger Säure bildet seine alkoholische Lösung einen Niederschlag von $(C_{19}H_{14}O_3)_2 H_2SO_3 + 4 H_2O$; dieser Niederschlag dient, wie der mit H_3N , zur Gewinnung von reinem Aurin, indem er schon bei 100° SO_2 und H_2O völlig abgibt. Durch Zinkstaub und HCl geht Aurin in Leukaurin, $C_{19}H_{16}O_3$, über, welches farblose Nadeln bildet.

Das käufliche Corallin dient zum Färben von Wolle und Seide; zum

Baumwollendruck wird Magnesia oder Zinkoxyd zugesetzt, oder auch eine Auflösung von Corallin in Wasserglas verwendet.

Das rote Corallin oder Päonin erhält man durch Erhitzen von Corallin mit Ammoniaklösung auf 140° ; durch Erhitzen mit Anilin gibt Corallin einen blauen Farbstoff, Azulin genannt.

Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, und Trioxydiphenyltolylmethan oder **Leukorosolsäure**, $C_{20}H_{18}O_3$ oder $(HO \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$. Rosolsäure bildet sich durch Kochen des aus Fuchsin und salpetriger Säure gebildeten Diazochlorids. Zur Darstellung trägt man in eine Lösung von Rosanilin in starker Salzsäure $NaNO_2$ ein und erwärmt hierauf; aus der abfiltrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten die Rosolsäure aus.

Rosolsäure bildet rote oder metallisch glänzende Krystalle, die im Wasser kaum löslich sind, während sie durch Alkohol und Säuren gelöst werden mit gelblich roter Farbe, welche durch Alkalien in bläulich rot übergeht. In alkalischer Lösung geht die Rosolsäure durch Zinkstaub leicht in die erwähnte Leukorosolsäure über.

Phtaleïne. Diese Farbstoffe sind seit 1871 bekannt und entstehen durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (s. Seite 143) mit Phenolen und Zinnchlorid oder Schwefelsäure. Sie sind farblos und werden erst durch Alkalien intensiv gefärbt.

Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$ oder C_6H_4 $\begin{array}{c} \diagup C_6H_4 \cdot OH \\ C - C_6H_4 \cdot OH \\ \diagdown O \\ CO \end{array}$, entsteht durch

Erhitzen von Phenol mit Phtalsäureanhydrid und Zinnchlorid auf 120° (gegen 5 Stunden lang). Die gewaschene Masse wird in Na_2CO_3 gelöst, vom Zinn-Niederschlag abfiltriert und aus der Lösung durch HCl das Phtaleïn als gelbes Pulver abgeschieden. Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich, schmilzt bei 250° . Es löst sich in Alkalien mit fuchsinroter Farbe, durch Säuren verschwindet die Farbe. Es dient deshalb als Indikator in der Alkalimetrie.

Fluoresceïn oder Resorcinphtaleïn, $C_{20}H_{12}O_5$ oder

C_6H_4 $\begin{array}{c} \diagup C_6H_3 \cdot OH \\ C - C_6H_3 \cdot OH \\ \diagdown O \\ CO \end{array} > O$, führt den Namen wegen der Fluorescenz seiner

Lösungen. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid und Resorcin (s. Seite 130) bei 210° . Das gewaschene Produkt wird in Natronlauge gelöst und durch Schwefelsäure gefällt als $C_{20}H_{14}O_6$, welches leicht H_2O verliert und in Fluoresceïn übergeht. Es ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, leicht in heissem Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist rot und zeigt stark verdünnt eine schöne gelbgrüne Fluorescenz.

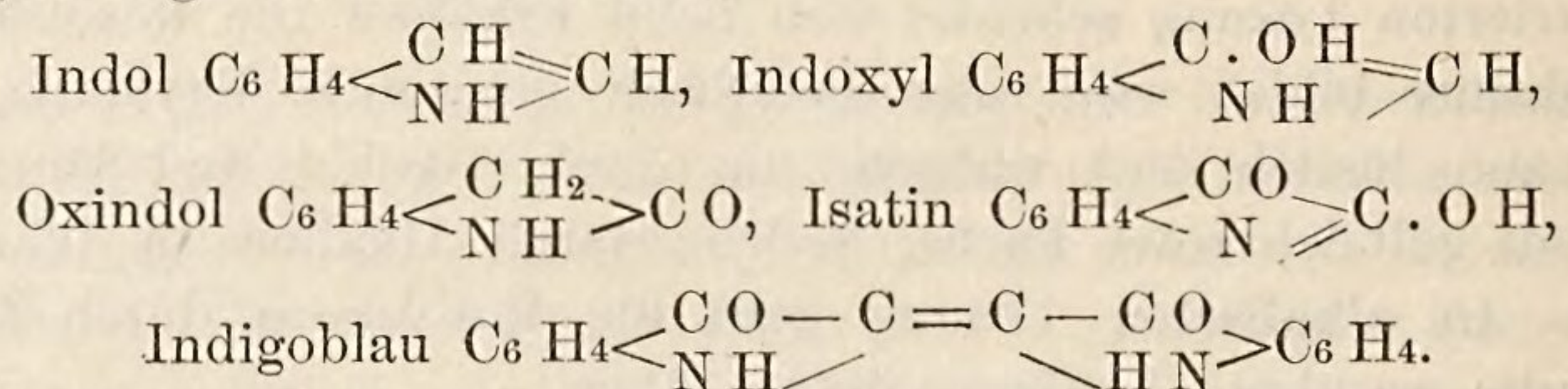
Ein Benzylderivat des Fluoresceïns ist das Chrysolin, dessen Natronsalz als gelber Farbstoff dient, welcher durch Erhitzen von Phtalsäure mit Schwefelsäure unter Zusatz von Resorcin und Benzylchlorid bei 140° sich bildet. Die Lösung in Soda gibt den Farbstoff, welcher Seide und Wolle ähnlich wie Curcuma färbt.

Eosin ist das Kaliumsalz $C_{20}H_6K_2Br_4O_5$ das Tetrabromfluoresceïns $C_{20}H_8Br_4O_5$. Letzteres erhält man durch Einwirkung von Brom

auf Fluoresceïn bei Gegenwart von Alkohol als krystallinischen Niederschlag von rotgelber Farbe, unlöslich in Wasser. Als zweibasische Säure bildet es Salze, wie das erwähnte Kalisalz Eosin. Letzteres bildet dunkelrote Krystalle (mit 5 oder 6 H_2O) und ist in Wasser leicht löslich; es färbt Seide rot mit gelbem Reflex, Wolle unter Zusatz von Alaun, weniger gut Baumwolle. Es liefert mit Gummi rote Dinte.

Indol- und Indigoblaugruppe.

Die Beziehungen zwischen Indol, Indoxyl, Oxindol, Isatin und Indigoblau zeigen folgende Formeln an:



Indol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, entsteht durch Erhitzen von Zinkstaub mit Oxindol, oder von Orthonitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile. Es bildet bei 52° schmelzende Krystalle, siedet bei 245° , besitzt einen eigentümlichen Geruch und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Ein mit HCl befeuchteter Fichtenspan wird durch Indol kirschrot gefärbt. Indol hat schwach basische Eigenschaften; durch Ozon bildet es Indigoblau.

Oxindol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$, wird erhalten, indem man Dioxindol mit Zinn und HCl reduziert, ferner durch Nitrieren von α -Toluylsäure (aus Benzylchlorid, resp. Cyanid, durch Kochen mit Alkalien gewonnen) und Reduzieren der Nitrotoluylsäure mit Zinn und HCl . Es bildet bei 120° schmelzende Nadeln. Seine Lösung oxydiert sich an der Luft wieder zu Dioxindol.

Dioxindol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$, wird erhalten durch Reduktion von Isatin mit Zinkstaub und wenig HCl . Es bildet leicht lösliche Prismen, die bei 195° schmelzen. In wässriger Lösung oxydiert es sich an der Luft teilweise zu Isatin.

Indoxyl, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$, ist isomer mit Oxindol und entsteht durch Kochen der Indoxylsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$, mit Wasser. (Letztere entsteht durch Einwirkung von Ätznatron auf das Reduktionsprodukt von Nitrophenylpropionlsäureäther mit Schwefelammonium). Indoxyl ist ein in Wasser lösliches, gelbliches Öl, welches in alkalischer Lösung sich an der Luft zu Indigoblau oxydiert; letzteres entsteht auch durch Erwärmen mit Eisenchlorid und HCl . Durch Kochen mit pyroschwefelsaurem Kali, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, bildet es indoxylschwefelsaures Kalium, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N} \cdot \text{SO}_4\text{K}$, welches glänzende Blättchen bildet und beim Erhitzen sublimierten Indigo abgibt. Es findet sich auch im Harn.

Isatin, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$, wird durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure oder Chromsäure erhalten. Es entsteht auch durch Kochen von Orthonitrophenylpropionlsäure mit Alkalien, wie schon (Seite 146) erwähnt wurde. Zur Reinigung des aus Indigo durch HNO_3 erhaltenen Isatins wird dasselbe in Kalilauge gelöst, mit HCl ausgefällt und aus Alkohol umkrystalli-

siert. Es bildet gelbrote Prismen, die sich in heissem Wasser und in Alkohol mit rotbrauner Farbe lösen.

Durch Zink und H Cl geht es in Dioxindol und dann in Oxindol über. Mit Tiophen (s. Seite 126) haltigem Benzol und konz. Schwefelsäure entsteht dunkelblaues Indophenin. Durch Erwärmen von Isatin mit P Cl₅ bildet sich Isatinchlorid, $C_6H_4<\overset{C\ O}{\underset{N}{\parallel}}C\ Cl$, welches in braunen Nadeln krystallisiert und durch Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig oder H J in Indigoblau übergeht.

Indigoblau oder **Indigotin**, C₁₆ H₁₀ N₂ O₂. Zahlreiche synthetische Bildungsweisen sind schon erwähnt worden, wie soeben aus Isatinchlorid mit Zinkstaub, ferner aus Orthonitrophenylpropiolsäure durch Reduktion in alkalischer Lösung, wie Seite 146 schon angegeben wurde.

Die Bildung der Orthonitrophenylpropiolsäure, aus welcher auch Isatin und Isatinchlorid erhalten werden, wurde dortselbst schon besprochen. Der Ausgangspunkt zur Gewinnung derselben war das im Steinkohlenteer befindliche Toluol (s. Seite 135), welches mit Cl Benzylchlorid und daraus Benzaldehyd liefert (s. Seite 137); letzterer wird nach auf Seite 145 besagter Art in Zimmtsäure übergeführt, welche noch viel billiger auch aus Benzalchlorid, gleichfalls gewonnen aus Toluol, in dortselbst besagter Weise dargestellt wird. Die Nitrierung der Zimmtsäure, die Gewinnung der Orthonitrodibromhydrozimmtsäure, deren Überführung in Orthonitrophenylpropiolsäure und die Gewinnung vom Indigo aus letzterer ist bereits (Seite 145 und 146) erwähnt worden. Zur künstlichen Indigobildung wird die Orthonitrophenylpropiolsäure in Wasser gegeben, K₂ C O₃ zugesetzt und dann mit xanthogensaurem Kali (s. Seite 34) gemischt. Das Eintrocknen lässt man bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen.

Indigoblau bildet sich auch aus Orthonitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure, welche in alkalischer Lösung beim Stehen Indigoblau abscheiden; ferner aus Orthonitroacetophenon u. s. w. Der Preis des künstlichen Indigoblaues ist aber immer noch höher kommend als der des natürlichen.

Natürlicher Indigo. Derselbe war den Griechen und Römern bekannt und wurde, da er aus Indien kam, mit indicum bezeichnet. Allgemeinere Verwendung als Farbstoff fand der Indigo erst im 16. Jahrhundert, als er auf dem Seeweg nach Europa gelangte, wodurch die Waidkultur, die namentlich in Frankreich und Deutschland betrieben wurde, wesentlich in Abnahme kam. Letztere war im 16. und 17. Jahrhundert für Deutsch-

land, namentlich für Thüringen, eine Haupteinnahmequelle, während jetzt der Waid nur noch als Zusatz zur Indigoküpe dient.

Die *Indigofera tinctoria* oder Indigopflanze wird in Ostindien, Amerika und Afrika kultiviert. Die Indigopflanzen wachsen sehr schnell nach dem Säen und werden kurz vor der Blüte abgeschnitten und in die Gärungsküpen mit Wasser gegeben, wobei lebhaftes CO_2 -Entwicklung stattfindet. Darauf wird die gelbe Flüssigkeit in die Schlagküpen gelassen, worin sie durch Bewegung mit Luft in Berührung kommt, wodurch sich der Indigo als blaue Masse zu Boden setzt. Dieser Bodensatz wird nun abfiltriert, gepresst und getrocknet.

Zur Darstellung des reinen Indigoblaues wird der rohe Indigo in Indigoweiss durch Reduktion mit Traubenzucker in alkoholischer Natronlösung übergeführt; die erhaltene Lösung von Indigoweiss wird abgegossen und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, wodurch sich wieder Indigoblau ausscheidet.

Das Indigoblau ist eine dunkelblaue Masse, die durch Pressen einen Kupferglanz annimmt; es ist sublimierbar und in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Es löst sich in kalter englischer Schwefelsäure ohne Veränderung auf; durch Erwärmen und durch rauchende Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren. Durch Reduktion geht Indigoblau in Indigoweiss über, durch Oxydation entsteht Isatin.

Der käufliche Indigo enthält 20 bis 90 Proz. Indigoblau. Zum Färben wird der Indigo in Indigoweiss verwandelt, der Zeug in die alkalische Lösung des letzteren (Küpe) getaucht und dann der Luft ausgesetzt, wodurch sich Indigoblau auf der Faser bildet. Oder es wird der Zeug mit einer Lösung von orthonitrophenylpropion-säurem Natron, Soda und Traubenzucker getränkt und nach dem Trocknen gedämpft. Statt Traubenzucker wird auch xanthogensäures Natron verwendet. Zum Färben mit Sächsischblau wird Indigo mit Schwefelsäure in die Disulfosäure verwandelt und deren Natronsalz zum Färben verwendet, besonders für Wolle und Seide.

Die erwähnte Küpe wird auf verschiedene Art erzeugt, wobei Indigoblau in Indigoweiss in alkalischer Lösung übergeführt wird, teils in kalten, teils in warmen oder Gärungsküpen. Zur kalten Küpe dient Vitriol-, Zinkstaub-, Zinnsalz-, Operment- und Zucker-küpe; zur warmen Waid-, Soda- und Harn-küpe. Für die Vitriolküpe wird gelöschter Kalk und Eisen-vitriol verwendet, für die Zinkstaubküpe Zinkstaub mit Soda und H_3N , für die Zinnsalzküpe Zinnoxidul und Alkali, für die Opermentküpe Operment As_2S_3 ; die beiden letzteren dienen zum Zeugdruck.

Bei der Waidküpe wird in gegen 75° warmes Wasser Waid, Indigo, Krapp, Kleie und Kalkpulver gegeben, wodurch Gärung eintritt. Für Soda- und Pottaschenküpe verwendet man Indigo, Krapp, Kleie, Soda oder

Pottasche und 40° warmes Wasser. Bei der Harnküpe geht Indigo durch faulenden Harn in Indigoweiss über.

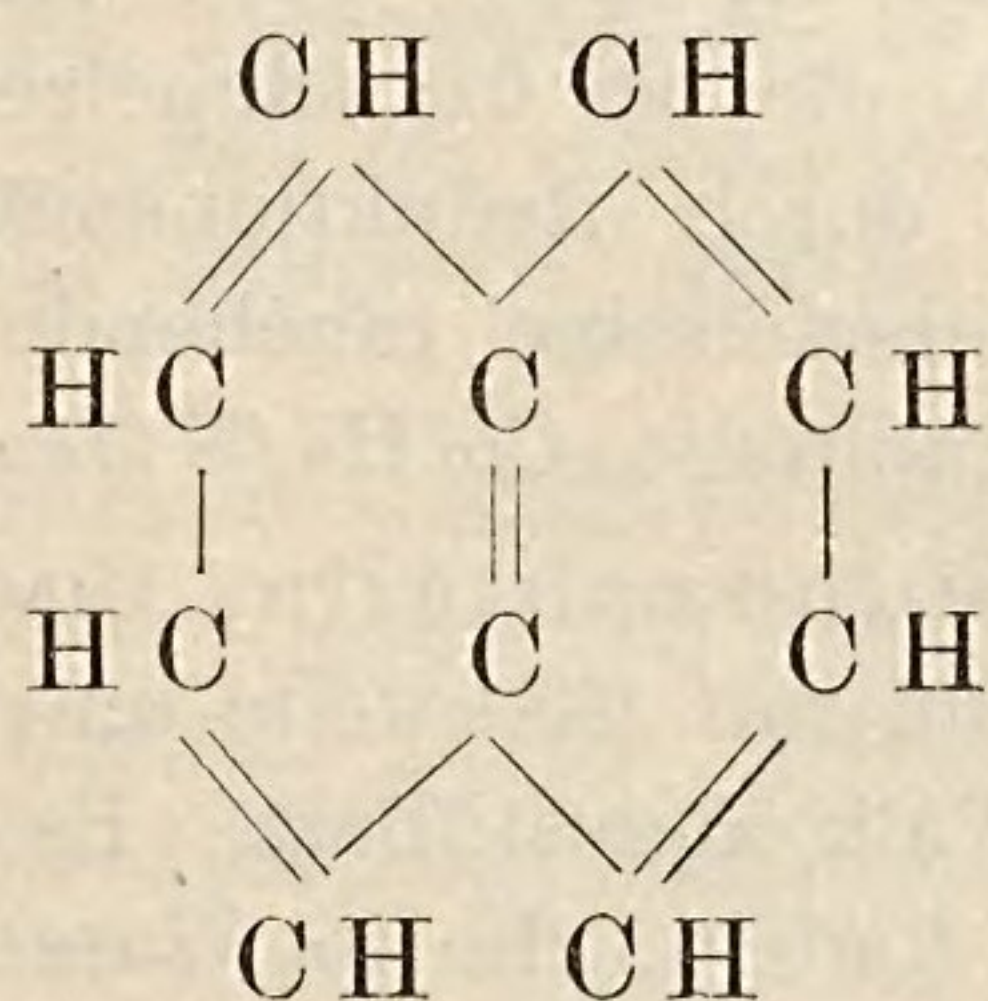
Indigoweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, bildet sich bei Reduktion von Indigoblau in alkalischer Lösung durch erwähnte Reduktionsmittel. Aus der alkalischen Lösung fällt HCl dasselbe als weisses Pulver, welches sich an der Luft zu Indigoblau oxydiert.

Indigomonosulfosäure oder Phönicschwefelsäure, $C_{16}H_9N_2O_2 \cdot SO_3H$, gewinnt man durch Behandeln von Indigo mit englischer Schwefelsäure; beim Eingiessen in Wasser wird sie in roten Flocken erhalten. Ihre Salze lösen sich mit blauer Farbe.

Indigodisulfosäure oder Cörolinschwefelsäure, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$, wird durch rauchende Schwefelsäure aus Indigo gewonnen. Sie ist in Wasser leicht löslich; ihre Salze sind schwer löslich. Das Kali- oder Natronsalz derselben ist der Indigokarmin oder das Sächsischblau des Handels; die Salze werden durch Soda oder Kochsalz aus der Lösung als dunkelblaue Niederschläge gefällt.

Naphtalingruppe.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. Die Gewinnung desselben aus dem Steinkohlenteer ist bereits (s. Seite 126) erwähnt worden. Das Naphtalin besteht aus zwei Benzolkernen, welche zwei C-atome gemeinschaftlich besitzen. Die Struktur desselben deutet folgende Formel an:



Das Naphtalin ist bereits seit 1820 als ein Bestandteil des Teers bekannt. Es bildet sich durch Einwirkung der Hitze auf viele organische Stoffe. Das aus dem Teer erhaltene rohe Naphtalin enthält noch Phenole und Chinolinbasen und wird durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Abdestillieren mit Wasserdampf so lange gereinigt, bis es sich in Schwefelsäure ohne Färbung auflöst.

Es bildet krystallinische Blättchen, die bei 80° schmelzen und bei 217° siedend. Es ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in Äther.

Mit Wasserdämpfen ist es leicht destillierbar und verflüchtigt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur. Es hat einen charakteristischen Geruch und stark antiseptische Wirkung; es tötet Schimmelpilze in kurzer Zeit, ebenso niedere Tiere, wie Motten, und kann als Verbandmittel bei Wunden statt Carbol-säure verwendet werden. Bei Oxydation liefert es Phtalsäure (s. Seite 143). Es gibt ähnliche Substitutionsprodukte mit Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure wie Benzol; die Anzahl der möglichen Derivate ist jedoch viel grösser als bei Benzol. Chlor bildet besonders Additionsprodukte.

Von den Halogenderivaten sind zu erwähnen:

Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$, entsteht aus Naphtalin durch Chlor bei gewöhnlicher Temperatur als ein Öl.

Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, wird im grossen hergestellt, indem man Chlor in geschmolzenes Naphtalin einleitet bei einer Temperatur von 160 bis 170° . Es bildet bei 182° schmelzende Rhomboëder; durch Salpetersäure geht es in Phtalsäure über und ist deshalb, wie Seite 143 erwähnt wurde, der Ausgangspunkt zur Gewinnung der Phtalsäure.

α -Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$, erhält man durch Naphtalin und Brom, wenn beide in Schwefelkohlenstoff gelöst sind. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 277° siedet und durch starkes Lichtbrechungsvermögen sich auszeichnet.

α -Nitronaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot NO_2$, wird erhalten bei Nitrierung von Naphtalin durch Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und Schwefelsäure. Es bildet gelbe, glänzende Nadeln, die bei 61° schmelzen und bei 304° siedend. In Wasser ist es unlöslich; durch Reduktionsmittel in saurer Lösung bildet es α -Naphtylamin. Überschüssige rauchende Salpetersäure gibt in der Wärme α - und β -Dinitronaphtalin $C_{10}H_6(NO_2)_2$.

α -Naphtylamin oder Amidonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot NH_2$, wird durch Reduktion von α -Nitronaphtalin mit Eisenfeile und HCl im grossen erhalten und nach Zusatz von Kalk abdestilliert. Es bildet bei 50° schmelzende und bei 300° siedende Nadeln, die in Wasser unlöslich sind; das Handelsprodukt hat eine graue Farbe und einen unangenehmen Geruch. Mit Säuren bildet es gut krystallisierende Salze. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, erzeugen einen blauen Niederschlag.

β -Naphtylamin, $C_{10}H_7 \cdot NH_2$, wird erhalten aus β -Naphtol, $C_{10}H_7 \cdot OH$, und Ammoniakgas in Autoklaven durch mehrtägiges Erhitzen auf 160° oder aus β -Naphtol, Ätznatron und Salmiak bei 160° . Es bildet bei 112° schmelzende und bei 294° siedende Blättchen, die unlöslich in Wasser sind, keinen Geruch besitzen und durch Oxydationsmittel keine Blaufärbung zeigen.

α -Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.NH_2$, wird erhalten aus salzsaurem α -Naphtylamin, Ätzkali und KNO_2 bei genügender Menge warmen Wassers. Der braune Niederschlag wird in Alkohol gelöst. Es bildet rote, bei 174° schmelzende Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind. Durch Erhitzen mit α -Naphtylamin und Eisessig auf 150° bildet sich unter Freiwerden von H_3N ein violetter Farbstoff, der in HCl -haltigem Wasser gelöst und mit Soda und Kochsalz versetzt, einen Niederschlag bildet, der als schön roter Farbstoff Anwendung findet unter dem Namen: Naphtalinrot oder Magdalarot von der Zusammensetzung $C_{30}H_{21}N_3.HCl.H_2O$. Er bildet ein dunkelbraunes Pulver, das sich in Alkohol mit roter Farbe löst; die verdünnte Lösung zeigt starke Fluoreszenz. Dieses helle Rot dient zum Färben von Seide.

α -Naphtalinsulfosäure, $C_{10}H_7.SO_3H$, entsteht durch Erwärmen von Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure auf 80° . Stellt man das Blei- oder Barytsalz her, so scheidet sich zuerst das schwerer lösliche Salz der mit entstandenen β -Säure aus. Die freie Säure bildet eine krystallinische Masse, die zerfliesslich ist. Durch Schmelzen mit Ätzkali entsteht α -Naphtol. Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200° geht sie in

β -Naphtalinsulfosäure über, welche nicht zerfliessliche Krystalle bildet und durch Schmelzen mit Kali in β -Naphtol übergeht.

α -Naphtol, $C_{10}H_7.OH$, welches auf schon erwähnte Weise entsteht, bildet bei 95° schmelzende und bei 280° siedende Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

β -Naphtol, dessen Darstellung gleichfalls schon erwähnt wurde, bildet bei 122° schmelzende und bei 286° siedende Blättchen. Es dient als Heilmittel gegen Hautkrankheiten und wirkt desinfizierend.

Dinitro- α -naphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$; wird fabrikmässig dargestellt durch Erwärmen von α -Naphtolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure oder aus Naphtylamin und Salpetersäure. Es bildet bei 138° schmelzende, gelbe Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind. Es ist eine starke Säure; die Salze sind orangegelb. Das leicht lösliche Natriumsalz, $C_{10}H_5(NO_2)_2.ONa$, und das Calciumsalz dienen als gelbe Farbstoffe unter den Namen Naphtalingelb oder Martiusgelb, welche Wolle und Seide brillant goldgelb färben.

α -Naphtolblau entsteht aus Nitrosodimethylanilin und α -Naphtol, (gelöst in Alkohol), durch Erwärmen, bis rein blaue Farbe auftritt, und Zusatz von Natron. Es ist ein rein blauer, beständiger Farbstoff.

Dinitro- α -naphtolsulfosaures Natrium, $C_{10}H_4(NO_2)_2.ONa.SO_3Na$, ist das Naphtolgelb-S des Handels und wird erhalten durch Naphtol, rauchende Schwefelsäure und Salpetersäure und Herstellung des Natronsalzes; letzteres dient zum Färben von Seide und Wolle.

Amido- β -naphtol, $C_{10}H_6.NH_2.OH$, entsteht durch Reduktion von Nitroso- β -naphtol. Es bildet Blättchen, deren ätherische Lösung violette Fluoreszenz zeigt.

β -Naphtolsulfosäure, $C_{10}H_6.OH.SO_3H$, bildet sich aus β -Naphtol und englischer Schwefelsäure bei 50° . Salpetersäure gibt damit ein Nitroprodukt, dessen Kalisalz das Croceingelb des Handels ist. Diazobenzolsulfosäure liefert mit β -Naphtolsulfosäure in alkalischer Lösung den Cro-

ceïnscharlach. Diazoverbindungen geben mit β -Naphtholsulfosäure und mit β -Naphthol in alkalischer Lösung zahlreiche Farbstoffe, die durch Säuren oder Kochsalz fällbar sind.

Azofarbstoffe aus Naphthol.

Tropäolin O O O Nr. 1 oder Orange I, auch α -Naphtholorange, ist, wie auf Seite 134 schon erwähnt wurde, das Natriumsalz der α -Naphtholazobenzolsulfosäure $C_{10}H_6 \cdot OH \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

Tropäolin O O O Nr. 2 oder Orange II, auch β -Naphtholorange, ist das Natriumsalz der β -Naphtholazobenzolsulfosäure. Es ist ein hellrotes Pulver, löslich in Wasser. Es wird vielfach verwendet zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle.

Der Biebricher Scharlach $NaSO_3 \cdot C_{22}H_{15}N_4$ ist, wie Seite 135 angeführt wurde, das Natriumsalz der β -Naphtholazobenzol-, azobenzolmono- und disulfosäure. Derselbe ist rot und in Wasser löslich.

Echtröt oder Rocellin ist das Natriumsalz der β -Naphtholazonaphthalinsulfosäure, $C_{10}H_6 \cdot OH \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$, und wird erhalten durch Einwirkung von α -Diazonaphthalinsulfosäure auf β -Naphthol, in Natronlauge gelöst. Es dient als Ersatz von Orseille, Cochenille, Rotholz u. s. w. und eignet sich zum Vermischen mit anderen Farbstoffen, wie Fuchsin, Indigo, Orange II u. s. w.

Ponceau R ist das Kali- oder Natronsalz der Xylolazo- β -naphtholdisulfosäure und wird erhalten aus Xylidin (s. Seite 142), HCl , KN_2O_2 und Zusatz zu β -naphtholdisulfosaurem Natrium. Es ist ein hellrotes Pulver, welches wie Cochenille färbt und waschecht ist.

Ponceau R R ist das Natriumsalz der Cumolazo- β -naphtholdisulfosäure und wird analog wie der vorige Farbstoff aus Cumidin (Amidocumol $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH_2$) hergestellt. Es färbt stärker rot und echt wie Cochenille.

Bordeaux R ist das Natriumsalz von α -Naphthalinazo- β -naphtholdisulfosäure und wird aus α -Diazonaphthalin und β -Naphtholdisulfosäure erhalten. Es ist violett, in Wasser mit Fuchsinfarbe löslich und gibt ein gutes Bordeauxrot.

α -Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, entsteht durch Oxydation von Naphthalin (in Eisessig), α -Naphtylamin oder α -Naphtholorange mit Chromsäure. Es bildet gelbe Blättchen, die bei 125° schmelzen. Es ist dem Benzochinon ähnlich; durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure.

β -Naphtochinon entsteht durch Oxydation von Amido- β -naphthol (s. Seite 163) mit Chromsäure, wozu man als Ausgangspunkt das β -Naphtholorange wählt. Es bildet bräunlich-gelbe Krystalle, die sich schon bei 115° zersetzen. Seine gelbe Lösung in verdünnten Alkalien absorbiert O der Luft unter Dunkelfärbung.

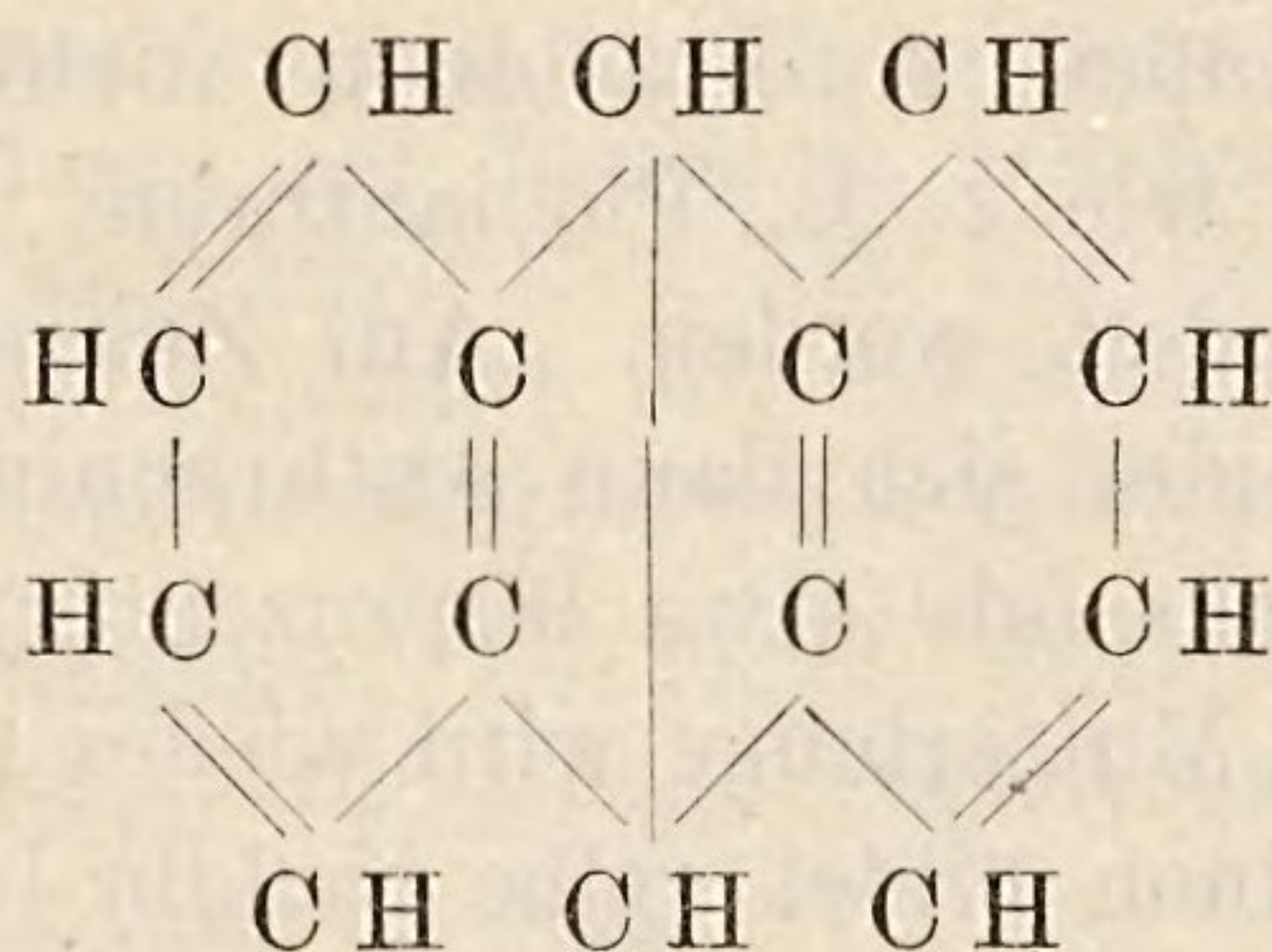
α -Naphtoësäure, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot OH$, entsteht durch Schmelzen von α -naphthalinsulfosaurem Natrium mit ameisensaurem Natrium. Sie bildet weisse Nadeln, die bei 160° schmelzen und bei über 300° siedend.

β -Naphtoësäure entsteht aus β -naphthalinsulfosaurem Kali durch Erhitzen mit Cyankalium und nachheriges Kochen mit alkoholischer Kali-

lauge in seideglänzenden, bei 182° schmelzenden Nadeln. Ihr Kalksalz ist schwerer löslich als das der α -Naphthoësäure.

Anthracengruppe.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. Die Gewinnung aus dem Steinkohlenteer ist bereits (s. Seite 126) besprochen worden. Es enthält drei Benzolkerne. Die Struktur zeigt folgendes Schema an:



Reines Anthracen erhält man aus dem Rohanthracen, das als 60prozentig den Ausgangspunkt für das künstliche Alizarin bildet, indem man es mit Kali oder Kalk destilliert und aus Benzol oder Toluol umkrystallisiert.

Es bildet Blättchen oder Tafeln, die bei 213° schmelzen; es siedet bei wenig über 360° . In Alkohol ist es schwer löslich, leichter in Benzol. Oxydationsmittel verwandeln es in Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$. Durch Chlor entstehen Additions- und dann Substitutionsprodukte.

Fabrikmässig wird hergestellt das

Dichloranthracen, $C_{14}H_8Cl_2$, indem man auf in Bleikästen befindliches Rohanthracen Chlorgas einwirken lässt; durch verdünnte Natronlauge und Auspressen wird das Produkt gereinigt. Oder man erhält es leichter rein durch Leiten von Chlor in ein kaltes Gemisch von Anthracen und Nitrobenzol. Es bildet gelbe, bei 209° schmelzende Nadeln, die leicht in Benzol löslich sind. Oxydationsmittel führen es in Anthrachinon über; durch Erwärmen mit Schwefelsäure bildet es Anthrachinondisulfosäure.

Anthracendisulfosäuren, $C_{14}H_8(SO_3H)_2$. Durch Erwärmen von Anthracen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 100° entstehen α - und hauptsächlich β -Anthracendisulfosäure. Das Natriumsalz der α -Säure ist viel schwerer löslich, als das der β -Säure.

Anthranol, $C_{14}H_9.OH$, entsteht durch Reduktion von Anthrachinon mit HJ und rotem P in bei 165° schmelzenden Nadeln.

Oxanthranol, $C_{14}H_{10}O_2$, bildet sich durch Kochen von Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge als rote Lösung, die mit HCl versetzt wird.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$ oder $C_6H_4.CO.CO.C_6H_4$, wird aus dem Anthracen durch Oxydation gewonnen:

$C_{14}H_{10} + 3O = C_{14}H_8O_2 + H_2O$. Zur Darstellung im grossen gibt man in einen Bleibottich Kaliumdichromat, kochendes Was-

ser und fein verteiltes Anthracen ein und lässt verdünnte Schwefelsäure langsam zufließen; durch die Reaktion wird eine Wärme entwickelt, welche die Flüssigkeit im Sieden erhält. Schliesslich erwärmt man durch einströmenden Dampf und lässt erkalten. Der rötlich-gelbe Rückstand wird von der Mutterlauge getrennt und mit konzentrierter Schwefelsäure bis auf 110° erwärmt, wobei Anthrachinon nicht, wohl aber die Verunreinigungen, wie z. B. Phenanthren, angegriffen und in Sulfosäuren verwandelt werden. Auf Zusatz von Wasser und durch Kochen scheidet sich dann Anthrachinon als graues oder gelbliches Pulver aus (als etwa 90prozentig). Aus der Chromalaun enthaltenden Mutterlauge wird wieder Chromat dargestellt.

Das Anthrachinon bildet gelbe Nadeln, die bei 277° schmelzen und bei über 360° unzersetzt sublimieren. In Wasser ist es unlöslich, dagegen in heissem Benzol oder in Eisessig löslich. Mit Natronlauge und Zinkstaub erwärmt, entsteht die charakteristische Rotfärbung durch Bildung von Oxanthrol, wodurch noch die kleinste Spur von Anthrachinon nachweisbar ist. Englische Schwefelsäure löst (bis zu 130°) Anthrachinon ohne Veränderung auf. Rauchende Schwefelsäure erzeugt schon in der Kälte Sulfosäure (zur Alizaringewinnung dienend).

Anthrachinonmonosulfosäure, $C_{14}H_7O_2(SO_3H)$, wird fabrikmässig hergestellt aus Anthrachinon und rauchender (50proz. an SO_3) Schwefelsäure durch Erwärmen bis auf 160° . Darauf giesst man das Produkt in kochendes Wasser, filtriert ab, und neutralisiert das Filtrat mit Natronlauge, wobei sich durch Erkalten anthrachinonmonosulfosaures Natron in silberglänzenden Blättchen (Silbersalz) ausscheidet und durch Umkrystallisieren gereinigt wird. Aus dem Blei- oder Barytsalz erhält man durch Schwefelsäure die Säure frei; dieselbe bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen; durch Schmelzen mit Ätznatron entsteht Oxanthrachinon $C_{14}H_7(OH)O_2$.

Anthrachinondisulfosäuren, $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$. Die α - und die β -Säure werden erhalten durch fortgesetztes Erhitzen von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure, wodurch die Monosulfosäure in die Disulfosäure übergeht, oder durch Erhitzen von Dichloranthracen mit rauchender Schwefelsäure bis auf 260° , Neutralisieren der verdünnten Lösung mit Kalk, Abfiltrieren des löslichen Kalksalzes und Überführen desselben durch Soda in das Natronsalz. Dasselbe enthält besonders das β -Salz und dient zur Darstellung des Alizarins (für Gelbstich).

Die α -Säure bildet eine goldgelbe, krystallinische Masse, die β -Säure

schöne Blättchen. Die Salze der β -Säure sind leichter löslich und gut krystallisierbar. Durch Schmelzen mit Kali geben beide Alizarin.

Oxanthrachinon, $C_{14}H_7(OH)O_2$, entsteht, wie schon erwähnt wurde, durch Schmelzen von anthrachinonmonosulfosaurem Natron mit Ätznatron bei nicht zu hoher Temperatur, Lösen in Wasser und Fällen durch Schwefelsäure. Es bildet schwefelgelbe Nadeln, die in kaltem Wasser nicht löslich sind und bei über 300° schmelzen. Mit schmelzendem Kali entsteht Alizarin. Isomer damit ist Erythrooxanthrachinon, welches durch Erhitzen von Phenol mit Phtalsäure und Schwefelsäure neben Oxanthrachinon entsteht und durch H_3N oder Barytwasser getrennt werden kann, worin Oxanthrachinon löslich und Erythrooxanthrachinon unlöslich ist. Letzteres bildet rotgelbe Nadeln, die bei 180° schmelzen.

Dioxyanthrachinone, $C_{14}H_8O_4$ oder $C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Von den 10 möglichen Isomeren sind 9 bekannt. Das wichtigste Dioxyanthrachinon ist das

Alizarin. Dieser Farbstoff, welcher mit den Beizen echte rote bis schwarze Farben erzeugt, wurde früher nur aus der Krappwurzel gewonnen; seit 1868 wird er künstlich aus dem Anthracen des Steinkohlenteers fabrikmässig dargestellt.

Gewinnung aus Anthracen. Den Ausgangspunkt bildet das erwähnte anthrachinonmonosulfosaure Natron, welches durch Schmelzen mit Ätznatron in Alizarin mit Blaustich übergeht, während die Disulfosäuren ein Alizarin mit Gelbstich liefern. Die Monosulfosäure bildet sich am besten durch Anwendung einer starken rauchenden Schwefelsäure (50 Proz. an SO_3) bei nicht zu langer Einwirkung und nicht zu hoher Temperatur, indem sonst Disulfosäuren entstehen. Die Alizarinbildung verläuft nach folgender Gleichung: $3C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3Na + 9NaHO + 6O = 3C_{14}H_6O_2(OH)_2 + 3Na_2SO_4 + 6H_2O$. Der zur Oxydation nötige O wurde anfangs durch Zutritt von Luft beim Schmelzprozess geliefert, jetzt durch Zusatz von chloresäurem Kali. Man gibt in starke Druckkessel, die mit Rührer versehen sind, auf 1 Teil anthrachinonmonosulfosaures Natrium gegen 3 Teile Ätznatron und $\frac{1}{8}$ Teil $KClO_3$ mit etwas Wasser und erhitzt 2 Tage lang auf 180° . Die Schmelze wird dann mit Wasser gekocht und aus der Lösung durch HCl das Alizarin als ein gelber Niederschlag gewonnen. Dasselbe wird dann abgewaschen und gepresst, und kommt jetzt meist als 20prozentige Paste in den Handel.

Rein erhält man das Alizarin aus letzterer durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Abfiltrieren und Versetzen des Filtrats mit $BaCl_2$, wodurch

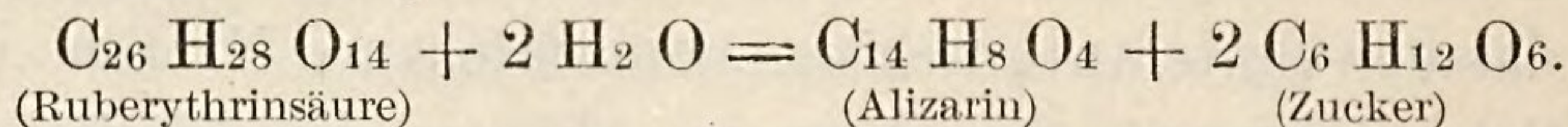
in der Siedhitze Alizarinbaryum sich ausscheidet, welches durch HCl zersetzt wird.

Die Produktion von Alizarin beträgt jährlich etwa $\frac{1}{4}$ Mill. Zentner Alizarinpaste (als 10prozentige angenommen) im Werte von über 40 Mill. Mark.

Gewinnung aus Krapp. Der Krapp ist die gemahlene Wurzel der Rubiaceen (besonders von *Rubia tinctorum*) und wird in Europa und im Orient gewonnen.

Die aus der Levante in den Handel kommende heisst Lizari oder Alizari (daher der Name Alizarin). Die *Rubia tinctorum* oder Färberröte wächst im wärmeren Klima wild und wurde in Frankreich, Deutschland u. s. w. angebaut. Bis zur künstlichen Darstellung des Alizarins (1868) betrug die Krappproduktion jährlich gegen $1\frac{1}{2}$ Mill. Zentner. Der Preis des Krapps sank durch die künstliche Alizarinfabrikation von 30 Mark bis auf 6 Mark pro Zentner.

Das Alizarin findet sich in der frischen Krappwurzel noch nicht im freien Zustand, sondern erst durch Aufnahme von Wasser bei Einwirkung von Säuren oder Fermenten bildet sich Alizarin. Die Wurzel enthält die Ruberythrinsäure, welche durch Aufnahme von $2\text{H}_2\text{O}$ zerfällt in Alizarin und Zucker nach der Gleichung:



Aus dem Krapp wird Alizarin erhalten durch Behandeln der Wurzeln mit verdünnter schwefliger Säure, Versetzen des Extrakts mit etwas Schwefelsäure und Erwärmen auf 40° , wobei sich Purpurin mit Pseudopurpurin ausscheidet. Durch Kochen der abfiltrierten Lösung scheidet sich das Alizarin mit organischen Stoffen als grünes Alizarin aus. Dasselbe wird mit HCl und H_2O gewaschen, getrocknet und daraus durch Alkohol oder Kohlenwasserstoffe extrahiert. Das erwähnte Purpurin (Kopps Purpurin) findet beschränkte Anwendung; das grüne Alizarin färbt sehr gut und echt, hat jedoch einen hohen Preis.

Garancin erhält man durch Behandeln der Krappwurzel mit sehr schwächer Säure und nachheriges Erwärmen des Rückstands mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° , wodurch holzige Substanzen u. s. w. zerstört werden, Einlaufen des Ganzen in Wasser und Trocknen des Rückstandes. Die Ausbeute ist über $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Krapps; die Färbekraft 4 bis 6mal grösser. **Krappblumen** nennt man den mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Krapp, wobei gegen 60 Proz. vom Gewicht des Krapps an Krappblumen mit nahezu doppelter Färbekraft gewonnen werden.

Setzt man die Färbekraft des Krapps = 1, so ist die

von Krappblumen	= 2
„ Garancin	= 4—6
„ Kopps Purpurin	= 10
„ grünem Alizarin	= 32—36
„ künstlichem Alizarin	= 90.

Das Alizarin kann aus H_2O haltigem Alkohol in rotgelben Nadeln mit $(3\text{H}_2\text{O})$ erhalten werden, die bei 100° wasserfrei werden, bei 282° schmelzen und dann sublimieren. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich mit gelber Farbe in Alkohol und in Kohlenwasserstoffen. Durch Oxydation entsteht Purpurin; durch Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen; durch konzentrierte Schwefelsäure wird es in der Kälte gelöst und fällt durch H_2O unverändert wieder aus. Mit Basen bildet es Salze; die der Alkalien sind mit Purpurfarbe leicht löslich, die der alkalischen Erde, des Aluminiums und vieler Erzmatalle unlöslich. Die der Erden sind violett, das des Aluminiums rosenrot, das des Eisens schwarz und das des Zinns violett gefärbt (Lacke).

Bei der Färberei und Druckerei mit Alizarin wird auf der Faser ein unlösliches Salz von Aluminium, Eisen oder Chrom erzeugt; als Beize dienen meist die essigsäuren Salze. Bei Baumwolle wird die gewöhnliche Alizarinfärberei und die Türkischrotfärberei unterschieden. Bei der ersteren wird der Zeug mit Thonerde- oder Eisensalz gebeizt, in das Krappbad gegeben unter Steigerung der Temperatur von 40 bis auf 95° und dann mit Seifenbad oder Zinnsalz aviviert; bei der letzteren wird der Zeug zuvor im Weissbad behandelt, welches aus Öl, Pottaschenlösung und Wasserglas besteht. Letztere Methode gibt ein feuriges und echtes Rot, das Türkischrot.

Jährlich werden in England durch die künstliche Alizarinfabrikation im Vergleich zur Alizingewinnung aus Krapp über 50 Mill. Mark erspart.

Das β -Nitroalizarin, $\text{C}_{14}\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 (\text{OH})_2 \cdot \text{O}_2$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alizarin oder von Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Alizarin. Es bildet orangegelbe Nadeln, die löslich in Essigsäure sind und das Alizarinorange des Handels bilden. Durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure entsteht das Alizarinblau, welches unlöslich ist und besonders zum Druck verwendet wird. Letzteres gibt mit saurem schwefligsaurem Natron das lösliche Alizarinblau S.

Trioxyanthrachinone, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 (\text{OH})_3$. Zu erwähnen sind von diesen Purpurin, Flavopurpurin und Isopurpurin.

Purpurin, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H} (\text{OH})_3$, findet sich im Krapp neben Alizarin. Es entsteht auch bei Oxydation von Alizarin durch Braunstein und Schwefelsäure oder durch Arsensäure. Aus frischem Krapp erhält man es, indem man das Koppische Purpurin zur Überführung des Pseudopurpurins in Purpurin anhaltend mit Wasser kocht, oder mit Glycerin und HCl auf 120° erhitzt. Es bildet orangerote Nadeln (mit $1\text{H}_2\text{O}$); wasserfrei ist es tiefrot. Es löst sich in kochendem Wasser mit gelbroter, in Alkalien mit hochroter Farbe. Alaunwasser löst in der Siedhitze Purpurin mit gelbroter Farbe; beim Erkalten scheidet sich Purpurin, zum teil mit Thonerde verbunden, aus. Purpurin, in Soda gelöst, gibt mit Alaun einen unlöslichen, rosenroten Lack. Purpurin färbt die mit Thonerde gebeizten Zeuge durch Behandeln mit Seife lebhaft scharlachrot.

Flavopurpurin entsteht durch Schmelzen von α -Anthrachinondisulfosäure mit Ätznatron bei höherer Temperatur. Es bildet gelbe Nadeln, die bei über 330° schmelzen. Es färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge rötlich gelb und eignet sich besonders zum Drucken. Es kommt als 20prozentige Paste in den Handel.

Isopurpurin oder **Anthrapurpurin** entsteht durch Schmelzen von β -Anthrachinondisulfosäure mit Natron und etwas KClO_3 bei 180° ; aus der erhaltenen Schmelze wird durch Schwefelsäure das Purpurin ausgeschieden und kommt als Paste in den Handel als Alizarin mit Gelbstich. Es bildet orangefarbige Nadeln, die bei über 330° schmelzen und in warmem Alkohol löslich sind. Es färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge gelblicher aber feuriger als Alizarin.

Phenanthrengruppe.

Das Phenanthren, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, ist isomer mit dem Anthracen

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C H} \\ | \quad \quad || \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C H} \end{array}$$
und hat die Struktur

Es ist im Steinkohlenteer vorhanden und wird, wie auf Seite 126 erwähnt wurde, beim Waschen des Rohanthracens mit Naphtaölen erhalten. Aus dieser Lösung wird der bei 310 bis 340° überdestillierende Teil gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet Blättchen, die bei 99° schmelzen und bei 340° sieden. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol. Es eignet sich, Abgüsse von Formen zu machen, die eine Temperatur von über 100° ertragen. Braunstein und Schwefelsäure wirken auf Phenanthren nicht wesentlich ein; Chromsäure oxydiert es zu Phenanthrenchinon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, welches orangegelbe Nadeln bildet, die bei 200° schmelzen und bei über 360° destillieren.

Pyridin- und Chinolin-Gruppe.

Unter den basischen Bestandteilen des Steinkohlenteers befinden sich Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, und Chinolin, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. Ersteres kann als Benzol betrachtet werden, in dem eine CH -gruppe durch N ersetzt ist; letzteres leitet sich in gleicher Weise vom Naphtalin ab.

Die Pyridinbasen: Methylpyridine oder Picoline $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}$, Dimethylpyridine oder Lutidine $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}$ und Trimethylpyridine oder Collidine $\text{C}_5\text{H}_2(\text{H}_3)_3\text{N}$ finden sich gleichfalls im Steinkohlenteer.

Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, findet sich im Knochenöl, das bei der Knochenkohlenbereitung gewonnen wird, und wird daraus durch Ausziehen mit Schwefelsäure und Destillation des eingedampften Rückstandes mit Kali gewonnen als eine bei 116° siedende Flüssigkeit von scharfem Geruch. Mit HCl und PtCl_4 entsteht das Doppelsalz $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Durch Oxydationsmittel wird Pyridin nicht verändert, dagegen die Methylpyridine, die in Pyridincarbonsäuren verwandelt werden.

Chinolin, C_9H_7N , wurde bereits 1834 im Steinkohlenteer entdeckt. Man erhält es durch Erwärmen von Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure; nach dem Abdestillieren von Nitrobenzol und Verdünnen mit Wasser wird das Anilin abdestilliert und schliesslich das Chinolin durch Wasserdampf. Das Chinolin ist eine bei 236° siedende Flüssigkeit von heftigem Geruch; mit Säuren bildet es krystallisierende Salze. Es wirkt schwächer antipyretisch (d. i. die Körperwärme erniedrigend) als Chinin und hat stark antiseptische Wirkung.

Vom Chinolin leiten sich ab die Methylchinoline $C_9H_6(CH_3)N$, von welchen die α -Verbindung Chinaldin heisst und durch Erwärmen von Anilin mit Aldehyd und Schwefelsäure erhalten wird. Es bildet eine bei 239° siedende Flüssigkeit; mit Phtalsäureanhydrid gibt es das Chinolingelb oder Chinophtalon, $C_9H_6N \cdot CH \cdot (CO)_2 \cdot C_6H_4$, welches goldgelbe Nadeln bildet und Seide und Wolle gelb färbt.

Das Lepidin oder γ -Methylchinolin entsteht durch Destillation von Cinchonin, $C_{19}N_{22}O N_2$, (aus Chinarinde) mit Kalk als bei 258° siedende Flüssigkeit.

Ein Gemeng von Chinolin und Lepidin gibt durch Erhitzen mit Jodamyl Amylchinolinammoniumjodür $C_{14}H_{18}NJ$ und Amyllepidinammoniumjodür; durch Kochen mit Kalilauge bildet sich daraus eine blaue Masse, Cyanin, welche aus $C_{28}H_{35}N_2J$ und $C_{30}H_{39}N_2J$ besteht. Es bildet glänzende Prismen, die löslich in Alkohol sind und durch überschüssige Salzsäure entfärbt werden. Mit Säuren bildet es Salze, die Seide und Wolle schön blau, aber nicht haltbar färben.

IV.

Verbindungen von noch nicht sicher erforschter Struktur.

A. Alkaloide.

In vielen Pflanzen finden sich N haltige Körper, welche basische Eigenschaften besitzen (s. Seite 24). Dieselben werden teils wegen ihrer heilkräftigen Wirkung hergestellt, teils sind sie durch Giftigkeit ausgezeichnet.

In der Pflanze sind die Alkaloide an Säuren gebunden und werden durch Ausziehen der Pflanze mit starken Mineralsäuren und Fällen durch Kali gewonnen.

Einige derselben sind frei von O, flüssig und flüchtig und lassen sich deshalb mit Wasserdampf abdestillieren. Die O-haltigen sind fest, schwer löslich und können aus Alkohol umkrystallisiert werden. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid u. s. w. bilden sie Doppelsalze.

Sauerstoff freie Alkaloide.

Piperidin, $C_5H_{11}N$ oder vielleicht $C H_2 \begin{matrix} \swarrow C H_2 . C H_2 \\ \searrow C H_2 . C H_2 \end{matrix} > N H$.

Der schwarze Pfeffer enthält eine Verbindung, welche durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt in Piperidin und Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$. Künstlich wird es erhalten aus Pyridin durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung. Es ist eine bei 106° siedende Flüssigkeit von Pfeffergeruch, die alkalisch reagiert und mit Säuren krystallinische Salze bildet.

Coniin, $C_8H_{17}N$ oder $C_5H_9 . C_3H_7 . N H$, scheint optisch aktives Isopropylpiperidin zu sein und findet sich im Schierling (*Conium maculatum*), namentlich im Samen. Letzterer wird mit Sodalösung versetzt und das Coniin mit den Wasserdämpfen

überdestilliert. Das Destillat wird mit HCl neutralisiert, eingedampft, mit Alkohol extrahiert, die Lösung mit Kali zersetzt und das Coniin abdestilliert. Es ist eine Flüssigkeit, die bei 168° siedet, einen betäubenden Geruch besitzt und sehr giftig wirkt; es bildet Salze, z. B. $\text{C}_8 \text{H}_{17} \text{N} \cdot \text{HCl}$.

Ausser Coniin findet sich im Schierling Conhydrin $\text{C}_8 \text{H}_{17} \text{NO}$, welches nach Coniin überdestilliert, indem es bei 240° siedet. Es krystallisiert in Blättchen.

Nicotin, $\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{N}_2$, findet sich in den Blättern und im Samen des Tabaks zu 2 bis 8 Proz.; die ordinärsten Sorten enthalten am meisten. Man erhält es durch Ausziehen aus dem Tabak mit verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen und Destillieren mit Kalilauge. Durch Ätzbaryt wird das Destillat entwässert und im H -strom destilliert. Es ist ein farbloses Öl, das bei 240° unter Zersetzung siedet; im H -strom wird es ohne Zersetzung destilliert. An der Luft färbt es sich gelb bis braun. Es ist äusserst giftig und wirkt auf die Bewegungsnerven.

Sein Zusammenhang mit Pyridin ergibt sich daraus, dass es durch rotes Blutlaugensalz in alkoholischer Lösung in Dipyridin, $\text{C}_{10} \text{H}_{10} \text{N}_2$, übergeht. Durch HNO_3 oder KMnO_4 wird es zu Nicotinsäure, $\text{C}_5 \text{H}_4 \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, oxydiert, welche durch Destillation mit Ätzkalk Pyridin und CO_2 gibt.

Sauerstoff haltige Alkaloide.

Alkaloide des Opiums.

Das Opium kommt aus dem Orient in grossen Mengen in den Handel und ist der eingetrocknete Milchsaft der unreifen Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*). Das beste Opium kommt von Smyrna mit 10 bis 15 Proz. Morphin. Die Opiumbasen sind gebunden an Mekonsäure, $\text{C}_7 \text{H}_4 \text{O}_7$; die wichtigsten derselben sind:

Morphin	$\text{C}_{17} \text{H}_{19} \text{N O}_3$	Papaverin	$\text{C}_{20} \text{H}_{21} \text{N O}_4$
Codein	$\text{C}_{18} \text{H}_{21} \text{N O}_3$	Narcotin	$\text{C}_{22} \text{H}_{23} \text{N O}_7$
Thebain	$\text{C}_{19} \text{H}_{21} \text{N O}_3$	Narcein	$\text{C}_{23} \text{H}_{29} \text{N O}_9$.

Das wertvollste dieser Alkaloide ist das Morphin. Das Opium wird in der Weise verarbeitet, dass der wässrige Auszug desselben mit CaCO_3 und CaCl_2 versetzt wird, um die Mekonsäure als unlösliches Kalksalz zu fällen und das Narcotin auszuschcheiden. Das eingedampfte Filtrat gibt Krystalle von salzsaurem Morphin und Codein, welche durch $\text{H}_3 \text{N}$ getrennt werden können, wodurch Morphin gefällt wird, während Codein in Lösung bleibt. Die Mutterlauge der erwähnten Krystalle enthält Thebain, Papaverin und Narcein, wovon die beiden ersteren durch $\text{H}_3 \text{N}$ gefällt werden können.

Morphin, $\text{C}_{17} \text{H}_{19} \text{N O}_3$, bildet mit $1 \text{H}_2 \text{O}$ kleine Prismen, die stark bitter schmecken und in Wasser schwer, in $\text{H}_3 \text{N}$ nicht löslich sind. Es wirkt in kleinen Mengen schlaferregend, in grösseren stark giftig.

Mit Eisenchlorid geben die Morphinsalze Blaufärbung; die Lösung in Schwefelsäure wird durch etwas Salpetersäure blutrot. Destilliert man Morphin mit Zinkstaub, so erhält man Phenanthren, Pyridin, Chinolin u. s. w. Morphin reagiert stark alkalisch und bildet leicht lösliche Salze, z. B. $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$, oder das in der Medizin viel verwendete $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot SO_4H_2$. Durch Erhitzen von Morphin mit HCl auf 150° entsteht Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, als ein weisses Pulver, das schon in kleiner Gabe Erbrechen bewirkt.

Codein oder Methymorphin, $C_{17}H_{18}(CH_3) \cdot NO_3$, wird nach besprochener Weise vom Morphin getrennt. Auch durch Erwärmen von Morphin in alkoholischer Kalilauge mit 1 Mol. Jodmethyl tritt etwas Methymorphin auf. Es bildet grosse Prismen, die in H_2O etwas, in H_3N leicht löslich sind. Es ist giftig und reagiert stark alkalisch.

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, ist ziemlich wertlos und bleibt beim Behandeln von Opium mit Wasser zum grössten Teil ungelöst; der gelöste Teil fällt in erwähnter Weise mit dem mekonsauren Kalk nieder. Es bildet geschmacklose Prismen, die in Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol aber löslich sind und nicht alkalisch reagieren. Es wirkt schwächer giftig als Morphin. Die schwefelsaure Lösung wird beim Erwärmen rot.

Das **Narcein**, $C_{23}H_{29}NO_9$, bildet glänzende Nadeln und hat medizinische Verwendung; durch Jod wird es blau gefärbt.

Das **Thebain**, $C_{19}H_{21}NO_3$, bildet Blättchen und erzeugt in kleinen Gaben Starrkrampf; durch Schwefelsäure wird es blutrot.

Das **Papaverin**, $C_{20}H_{21}NO_4$, bildet Krystalle, die in Wasser unlöslich sind und durch Schwefelsäure blau gefärbt werden.

Alkaloide der Chinarinde.

Die Rinde der Chinabäume (Cinchonaceen) enthält an Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4 \cdot CO \cdot OH$, gebundene Alkaloide:

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ und Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. In der gelben Königsrinde (China regia) ist Chinin vorherrschend (2 bis 3 Proz.), in der grauen Rinde Cinchonin (gegen $2\frac{1}{2}$ Proz.)

Die Chinarinde wird mit HCl haltigem Wasser behandelt; die Lösung mit Na_2CO_3 gefällt und der Niederschlag mit Alkohol extrahiert. Die gelösten Basen werden an Schwefelsäure gebunden und durch Krystallisation getrennt, wobei Chininsulfat auskrystallisiert und das leichter lösliche Cinchoninsulfat in der Mutterlauge bleibt.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wird aus seinen Salzen durch H_3N gefällt als amorpher, weisser Niederschlag. Es löst sich in 900 Teilen kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösung reagiert stark alkalisch. Durch Chlorwasser und H_3N färbt sich Chinin grün. Das wichtigste Salz ist das Chininsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot SO_4H_2 + 8H_2O$; dasselbe krystallisiert in Nadeln, ist leicht löslich in Wasser; die Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Das Chininsulfat ist das wichtige Arzneimittel gegen Fieber.

Durch Destillation mit Ätzkali geht Chinin in Chinolin (s. Seite 171) über.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, bildet Prismen, die in Wasser sehr schwer und in Alkohol schwer löslich sind. Es wirkt weniger fieberwidrig als Chinin. Das Sulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot SO_4H_2 + 2H_2O$ bildet Krystalle, die in Wasser weit löslicher sind als die von Chininsulfat.

Alkaloide der Strychnosarten.

In den Brechnüssen (Krähenaugen, *Strychnos nux vomica*) und in den Ignatiusböhen (Strychnos Ignatii) sind die ungemein giftigen Basen: Strychnin und Brucin enthalten. Man kocht die Brechnüsse mit verdünntem Alkohol, fällt durch Bleiessig fremde Stoffe aus der Lösung und trennt die beiden Basen durch Alkohol, worin Brucin viel leichter löslich ist als Strychnin.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, bildet Prismen, die in Wasser nahezu unlöslich und in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Es schmeckt stark bitter, reagiert alkalisch und bildet Salze. Schwefelsäure löst es; diese Lösung wird durch Chromat blau gefärbt.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, krystallisiert mit $4H_2O$ in Säulen, die schwer in Wasser und leicht in Alkohol löslich sind. Salpetersäure färbt Brucin rot.

Alkaloide der Solanumarten.

Drei isomere Alkaloide von der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ sind sehr starke Gifte: Atropin in der Tollkirsche (*Atropa belladonna*) und im Stechapfel, Hyoscyamin im Bilsenkraut (*Hyoscyamus*) und Hyoscin gleichfalls im Bilsenkraut vorkommend.

Atropin wird aus dem kurz vor der Blüte gesammelten Kraut oder aus den Wurzeln durch Auspressen gewonnen; der Saft wird mit Kali versetzt und durch Schütteln mit Äther das Atropin gelöst. Es bildet Krystalle, die in Wasser schwer, in Äther und Alkohol leicht löslich sind. Es ist sehr giftig und bewirkt schon in kleinster Menge eine Erweiterung der Pupille.

Das Hyoscyamin bildet glänzende Nadeln; das Hyoscin ist eine dicke Flüssigkeit.

Von den vielen Alkaloiden im Pflanzenreich sind noch zu erwähnen: **Cocain**, $C_{17}H_{21}NO_4$, findet sich in den Cocablättern, deren Saft die Lebensgeister anregt und den Körper bei Mangel an Nahrung widerstandsfähiger macht. Es bildet kleine, schwerlösliche Prismen. **Colchicin**, $C_{17}H_{19}NO_5$, findet sich in der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*); es ist amorph, leicht löslich und bewirkt Erbrechen. Das Digitalin ist im Fingerhut (*Digitalis purpurea*) enthalten und bildet ein weisses, auf die Herzthätigkeit lähmend wirkendes Pulver. Das Curarin ist der wirksame Bestandteil des indianischen Pfeilgifts (Curare). Das Veratrin findet sich in der Nieswurz (*Veratrum album*) und ist ein giftiges Pulver, welches zum Niesen reizt. Das Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, findet sich als Salz der Schwefelcyanwasserstoffsäure im weissen Senf (*Sinapis alba*).

B. Glycoside. Bitterstoffe. Pflanzenfarbstoffe.

Die Glycoside kommen in den Pflanzen vor und werden durch Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Fermenten in Traubenzucker (Glycose) und in andere Körper, wie Alkohole, Aldehyde u. s. w. zerlegt. Sie können als zusammengesetzte Äther von Zuckerarten betrachtet werden.

Amygdalin, $C_{20} H_{27} N O_{11}$, findet sich in den bitteren Mandeln, im Kern der Pflaumen und Pfirsiche, in den Blättern des Kirschlorbeers u. s. w. Man erhält es aus dem Presskuchen der bitteren Mandeln durch Auskochen mit Alkohol und Fällen mit Äther. Es bildet in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, die in Äther unlöslich sind. Die Wirkung auf Emulsin ist bereits Seite 115 erwähnt worden.

Salicin, $C_{13} H_{18} O_7$, findet sich in der Rinde der Weide (*salix*) und wird durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Fällen der fremden Stoffe mit Bleiessig sowie des überschüssigen Bleis mit $H_2 S$, und Eindampfen zur Krystallisation erhalten. Es bildet schwer lösliche Prismen von bitterem Geschmack. Mit Wasser und Emulsin zerfällt es in Zucker und Saligenin (s. Seite 140) nach der Gleichung: $C_{13} H_{18} O_7 + H_2 O = C_7 H_8 O_2 + C_6 H_{12} O_6$.

Populin oder Benzoylsalicin, $C_{13} H_{17} (C_7 H_5 O) O_7 + 2 H_2 O$, findet sich in der Zitterpappel und wird künstlich erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid, $C_7 H_5 O Cl$, oder von Benzoësäureanhydrid auf Salicin. Es krystallisiert in schwer löslichen, süßlich schmeckenden Prismen; durch Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Benzoësäure und Salicin.

Durch verdünnte Salpetersäure geht es über in

Helicin, $C_{13} H_{16} O_7$, welches Nadeln bildet und durch Emulsin, sowie durch Einwirkung von Säuren zerlegt wird in Zucker und Salicylaldehyd (s. Seite 140) nach der Gleichung: $C_{13} H_{16} O_7 + H_2 O = C_6 H_{12} O_6 + C_7 H_6 O_2$.

Coniferin, $C_{16} H_{22} O_8 + 2 H_2 O$, findet sich im Saft der Coniferen und wird durch Kochen desselben und Auskrystallisieren erhalten in Nadeln von bitterem Geschmack. Es dient zur Gewinnung des künstlichen Vanillins (s. Seite 141).

Solanin, $C_{43} H_{71} N O_{16}$, findet sich in den Kartoffelkeimen, woraus es durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und Fällen durch $H_3 N$ erhalten wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine Krystalle von bitterem Geschmack, die sehr giftig sind.

Myronsäure, $C_{10} H_{19} N S_2 O_{10}$, findet sich als Kalisalz im Samen des schwarzen Senfes, welches seideglänzende Nadeln bildet. Das myronsaure Kalium erhält man aus dem schwarzen Senf, nachdem man das Myrosin durch Kochen mit Alkohol unwirksam gemacht hat, durch Ausziehen mit Wasser. Mit dem Myrosin, dem Fermente des Senfes, zerfällt es in Zucker und Allylsenföhl: $C_{10} K_{18} K N S_2 O_{10} = K H S O_4 + C_6 H_{12} O_6 + C S . N . C_3 H_5$.

Bitterstoffe. Darunter versteht man indifferente Pflanzenstoffe von bitterem Geschmack und noch unbekannter chemischer Natur.

Das **Aloin**, $C_{17}H_{18}O_7$, ist der krystallisierende Bestandteil der Aloë, welcher aus dem Saft der Aloëarten durch Eintrocknen erhalten wird. Es schmeckt bitter und findet als Purgiermittel Anwendung. Das **Cantharidin**, $C_{10}H_{12}O_4$, findet sich in der spanischen Fliege (Canthariden). Es bildet Prismen, die sehr bitter schmecken und auf der Haut Blasen ziehen. Das **Santonin**, $C_{15}H_{18}O_3$, ist der wirksame Bestandteil des Wurmsamens (von *Artemisia santonica*) und krystallisiert in Prismen.

Pflanzenfarbstoffe unbekannter chemischer Struktur.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, ist der Farbstoff des Kampechenholzes oder Blauholzes. Es ist leichtlöslich und krystallisiert in gelben Prismen; an der Luft färbt es sich rot; in Alkalien löst es sich mit violetter Farbe. Durch Schmelzen mit Kali entsteht Resorcin. Aus der an der Luft gestandenen Lösung von Hämatoxylin in H_3N fällt Essigsäure das Hämatein, $C_{16}H_{12}O_6$, welches rotbraun und getrocknet metallglänzend ist. **Brasilin**, $C_{16}H_{14}O_5$, bildet den Farbstoff des Brasilien- und Fernambuk- oder Rotholzes. Es krystallisiert in weissen Nadeln, die sich in Alkalien mit roter Farbe lösen; durch trockene Destillation liefert es Resorcin. **Carthamin**, $C_{14}H_{16}O_7$, ist in den Safflorblättern (von *Carthamus tinctorius*) vorhanden und wird aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure als dunkelrotes Pulver erhalten, das getrocknet Metallglanz zeigt und sich in Alkohol und Alkalien mit roter Farbe auflöst. **Curcumin**, $C_{14}H_{14}O_4$, bildet den Farbstoff der Curcumawurzel und krystallisiert in orangegelben Prismen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol; durch Alkalien wird es braunrot. **Gentesin**, $C_{14}H_{10}O_5$, ist der gelbe Farbstoff der Enzianwurzel. Chlorophyll oder Blattgrün ist der Farbstoff aller grünen Pflanzenteile. Es enthält Eisen und bildet sich nur im Sonnenlicht; durch Äther kann es aus den Blättern gelöst werden. **Carminsäure**, $C_{17}H_{18}O_{10}$, findet sich in den Blüten einzelner Pflanzen, wie von *Monarda didyma*, in den Coccusarten (daher auch Coccusrot genannt) und besonders in der Cochenille (Weibchen des Insektes *Coccus cacti*). Zur Darstellung der Carminsäure wird wässrige Cochenilleabkochung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zersetzt. Sie ist eine amorphe Masse, die sich in Wasser mit Purpurfarbe löst. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Zucker und Carminrot, $C_{11}H_{12}O_7$, welches trocken eine purpurrote Masse mit grünem Reflex ist und sich in Wasser mit roter Farbe löst.

C. Ätherische Öle.

Dieselben sind, wie auf Seite 25 erwähnt wurde, teils Kohlenwasserstoffe, teils O-haltige Körper. Bittermandelöl, Senföl, Knoblauchöl, Zimmtöl u. s. w. sind schon besprochen worden. Von den Kohlenwasserstoffen sind noch zu erwähnen die Terpene, $C_{10}H_{16}$, von welchen am wichtigsten ist das

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$. Das gewöhnliche Terpentinöl stammt aus dem Harzsaft von *Pinus* und *Abies*, das venetianische von *Pinus larix*. Dieser Harzsaft, Terpentin genannt, ist eine Auflösung von Terpentinharz in Terpentinöl; letzteres kann abdestilliert werden, am leichtesten durch Wasserdampf, wodurch das Harz, Kolophonium, zurückbleibt. Das Terpentinöl ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Geruch und von 0,86 spez. G. Es siedet bei 160° und ist in Wasser unlöslich. Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Harze (Harzfirnisse), Öle, Kautschuk u. s. w. An der Luft verharzt es durch Oxydation.

Von verschiedenen Nadelhölzern abstammende Terpentinöle unterscheiden sich durch ihr optisches Verhalten, indem englisches und russisches rechts drehend und die übrigen links drehend sind. Durch gasförmiges HCl wird aus Terpentinöl $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ gebildet, welches beim Abkühlen sich krystallinisch ausscheidet und der künstliche Kampfer des Handels ist.

Mit Terpentinöl isomere Kohlenwasserstoffe kommen vor im Zitronenöl, Bergamottöl, Kümmelöl, Lavendelöl u. s. w.

Kampfer, $C_{10}H_{16}O$. Der gewöhnliche oder japanische Kampfer stammt von dem in Japan und China einheimischen Kampferlrobeer (*Laurus camphora*) und wird daraus durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen; zur Reinigung wird er sublimiert. Künstlich wird er aus Terpentinöl erhalten, welches ohne Änderung in der Zusammensetzung durch Schwefelsäure fest wird und dann durch Chromsäure in optisch inaktiven Kampfer übergeht. Der Kampfer bildet durchscheinende, krystallinische Massen von starkem Geruch, schmilzt bei 175° und destilliert bei 204° . In Wasser ist er unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Durch Erhitzen mit P_2O_5 gibt er Cymol, $C_{10}H_{14}$.

Borneokampfer oder Borneol, $C_{10}H_{17} \cdot OH$, findet sich in dem auf Borneo und Sumatra wachsenden *Dryobalanops camphora* und wird künstlich durch Einwirkung von Natrium auf alkoholische Kampferlösung erhalten. Derselbe ist ähnlich dem Kampfer, riecht aber pfefferähnlich. Er schmilzt bei 198° und siedet bei 212° . Mit Säuren geht er ätherartige Verbindungen ein und zeigt den Charakter eines Alkohols, während der gewöhnliche Kampfer eine ketonartige Verbindung ist.

Menthol, $C_{10}H_{19} \cdot OH$, scheidet sich krystallinisch aus dem Pfeffermünzöl (ätherisches Öl von *Mentha piperita*) durch Abkühlen aus. Es besitzt den scharfen Geruch und Geschmack des Pfeffermünzöls, schmilzt bei 42° und siedet bei 213° .

D. Balsame und Harze.

Das allgemeine Verhalten derselben ist auf Seite 26 schon erwähnt worden.

Zu den Balsamen zählen:

Terpentin, eine Auflösung von Terpentinharz in Terpentinöl, ist die aus Einschnitten in die Rinde der Nadelhölzer ausfliessende Flüssigkeit. Durch Erhitzen desselben hinterbleibt das Harz: Kolophonium. Durch Kochen des Fichtenharzes mit Wasser entsteht das Schusterpech oder Burgunderpech. Perubalsam stammt von *Myrospermum peruvianum* aus Südamerika als braune, dicke Flüssigkeit von starkem, Vanille ähnlichem Geruch. Ähnlich ist der Tolubalsam von *Myrospermum toluiferum*; durch Destillation mit Wasserdampf erhält man daraus Toluol. Storax kommt aus dem Orient (von *Liquidambar orientalis*) meist dickflüssig, seltener fest; er hat einen starken Geruch und enthält Zimmtsäure. Copaivabalsam stammt von den südamerikanischen Copaïferarten; er hat einen aromatischen Geruch und enthält Copaïvaöl und Harze. Der Kanadabalsam stammt von *Abies balsamea*; er ist klar und farblos und wird für mikroskopische Präparate verwendet.

Zu den Harzen gehören:

Das Kolophonium oder Geigenharz, welches wesentlich Abiätinsäure, $C_{44}H_{64}O_5$, enthält. Das Benzoëharz stammt von *Styrax Benzoin* aus Sumatra und kommt in grossen, spröden Stücken von weisser bis bräunlicher Farbe in den Handel. Es riecht angenehm und enthält gegen 18 Proz. Benzoësäure, welche durch Erhitzen sublimiert, und drei verschiedene Harze. Copal kommt aus Afrika und Ostindien in grossen, spröden Stücken, die in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem sowie in Äther löslich sind. Er dient zur Herstellung der feineren Firnisse. Dammarharz stammt von *Pinus Dammara* von den Molukken und ist ähnlich dem Copal. Mastix wird von *Pistacia Lentiscus* in Griechenland gewonnen in kleinen gelblichen Körnern. Sandarak stammt von *Thuja articulata* aus der Berberei; in kleinen, spröden, in Alkohol löslichen Körnern kommt er in den Handel. Olibanum oder echter Weihrauch kommt von *Boswellia serrata* aus Ostindien und schmilzt unter Verbreitung eines balsamischen Geruches. Guajak wird aus *Guajacum officinale* in Westindien erhalten in blaugrünen Stücken. An der Luft wird es grün, durch Ozon blau. Bernstein ist ein in Braunkohlenlagern vorkommendes Harz der Vorwelt. Er findet sich in durchsichtigen oder durchscheinenden Stücken, schmilzt bei 280° und gibt beim Erhitzen Bernsteinsäure und ein flüchtiges Öl. Asa foetida ist der eingetrocknete Milchsaft von *Ferula Asa foetida*, aus Persien stammend, und bildet eine klebrige Masse von unangenehmem Geruch, daher auch Teufelsdreck genannt. Kautschuk fliesst aus verschiedenen in Südamerika und Ostindien vorkommenden Bäumen, wie *Siphonia*-Arten und *Ficus elastica*, als Milchsaft aus, der zu Kautschuk eintrocknet. Völlig rein ist er farblos und durchsichtig. Er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl u. s. w. Die wichtigste Eigenschaft ist seine

Elastizität. Beim Verarbeiten wird er schwarz und undurchsichtig. Durch Vulkanisieren, d. i. Behandeln mit einer Lösung von Schwefel in CS_2 , wird die Elastizität erhöht; mit mehr Schwefel liefert er das Hartgummi oder Ebonit, welches zur Darstellung vieler Gegenstände, wie Kämmen, Knöpfen u. s. w. dient, während aus Kautschuk besonders Schläuche und dergleichen dargestellt werden. Gutta-Percha stammt von Isonandra-Arten auf Madras und ist in der Kälte fest, in der Wärme weich und elastisch.

E. Eiweisskörper.

Die Eiweisstoffe, Peptone und Leimsubstanzen, sind auf Seite 26 erwähnt worden.

Eier-Albumin ist das Eiweiss der Vogeleier und kann aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Bleiessig, Fällen des Bleies durch H_2S und Eindampfen des Filtrats bei unter 60° rein gewonnen werden. Es ist gummiähnlich, quillt in Wasser auf und löst sich auf Zusatz einer Spur von Alkali. Die Eiweisslösung gerinnt bei 72° zu einer undurchsichtigen, festen Masse.

Blutfibrin oder Blutfaserstoff ist nicht fertig gebildet im Blute enthalten, sondern entsteht durch Zersetzung der fibrinoplastischen Substanz des Blutserums mit der fibrinogenen Substanz der Blutkörperchen. Rührt man frisches Blut stark um, so scheidet sich das Fibrin in langen Fasern aus, die durch inniges Behandeln mit Wasser von den Blutkörperchen zu trennen sind. Es bildet weisse, elastische Fasern, die in Wasser unlöslich, in Alkalien und Essigsäure löslich sind. Die nach Ausscheidung des Fibrins und des Blutfarbstoffes verbleibende, farblose Flüssigkeit ist das Blutserum, worin in grosser Menge das Serumalbumin enthalten ist. Letzteres wird im grossen gewonnen, indem man vom geronnenen Blut die farblose Flüssigkeit ablaufen lässt und dieselbe bei unter 50° zur Trockene eindampft. Es ist dem Eieralbumin ähnlich und dient zur Beize im Kattundruck u. s. w. Das Muskelfibrin bildet den Hauptbestandteil der Muskel. Die Blutkörperchen enthalten als färbende Substanz einen eisenhaltigen Eiweisstoff, das Hämoglobin.

Kleber findet sich in den Getreidekörnern und wird erhalten aus Weizenmehl, indem man dasselbe in einem Tuche unter Wasser so lange knetet, bis das Stärkmehl gänzlich entfernt ist, wodurch Kleber als graue, zähe Masse zurückbleibt. Beim Keimen der Samen geht der Kleber in Diastase über.

Casein findet sich in der Milch aller Säugetiere gelöst und kann durch Zusatz von wenig HCl oder durch Lab (Schleimhaut des Kälbermagens) gefällt werden. Da der Milchzucker der Milch beim Stehen in Milchsäure übergeht (s. Seite 109), so wird dadurch das Casein ausgeschieden. Das Casein ist in reinem Wasser nicht löslich, aber leicht löslich in Wasser, welches Spuren von Alkalien oder phosphorsauren Alkalien enthält; aus letzterem Grunde ist es in der Milch gelöst. Das Pflanzen-casein heisst Legumin und findet sich besonders im Samen der Hülsenfrüchte, woraus es durch alkalihaltiges Wasser ausgezogen und durch Essigsäure gefällt werden kann. Aus schwach alkalischer Lösung wird es durch Kochen nicht gefällt.

Leimsubstanzen. Dieselben werden eingeteilt in Knochenleim = Glutin oder Gelatin und in Knorpelleim oder Chondrin (s. Seite 26); letzterer hat geringeres Klebvermögen als ersterer.

Glutin oder Knochenleim wird erhalten aus den Leimgebenden Körperteilen mit Ausschluss der Knorpel. Der Haut- oder Lederleim wird aus Abfällen der Gerbereien, Fellen, Ochsenfüssen, Flechsen u. s. w. nach der Reinigung mit Kalkmilch, durch Kochen mit Wasser (am besten unter Hochdruck) erhalten. Die Knochen geben den Knochenleim; dieselben werden durch Kochen entfettet, mit HCl und dann mit Kalk gereinigt und hierauf durch Dampf in Leim verwandelt. Glutin ist im reinen Zustand farblos, quillt im kalten Wasser auf und gibt beim Kochen eine klebrige Flüssigkeit, die beim Erkalten gallertartig wird. Aus wässerigen Lösungen wird der Leim durch Gerbsäure gefällt.

Der flüssige Leim, der nicht mehr gelatiniert, wird erhalten durch Behandeln von Leim mit verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure. Gelatine nennt man den reinsten, farblosen Knochenleim. Durch Alkalien oder verdünnte Schwefelsäure liefert der Leim beim Kochen Glycocoll und Leucin.

Chondrin oder Knorpelleim wird aus nicht verhärteten Knorpeln erhalten und gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur Leucin und nicht Glycocoll.

Alphabetisches Register.

	Seite		Seite		Seite
A.		Alkaloide	24. 172	Amido-benzoësäure	138
Acetal	76	Alkaligrün	155	„ -benzol	132
Acetamid	61	Alkohol	39	„ -capronsäure	81
Acetate	58	Alkoholate	15	„ -essigsäure	79
Acetessigester	61	Alkohole	14	„ -isovalerian-	
Aceton	63	Alkyle	14	säure	81
Acetoncarbonsäure	61	Alkylene	14. 71	„ -naphtalin	162
Acetonchlorid	63	Alkylsulfide	18	„ -naphtol	163
Acetonitril	47	Allophansäure	36	„ -propionsäure	81
Acetonsäure	81	Alloxan	90	„ -säuren	20
Acetyl bromid	61	„ -säure	90	„ -toluole	135
Acetylchlorid	61	„ -tin	90	„ -xylole	142
Acetylcyanid	61	Allyl	96	„ -zimmtsäure	146
Acetylen	101	„ -aldehyd	98	Amine	19. 43
Acetylenkupfer	101	„ -alkohol	96	Aminsäuren	20
Acetylessigsäure	61	„ -äther	97	Amygdalin	176
Acetyljodid	61	„ -benzol	144	Amyl	65
Aconitsäure	102	„ -bromid	97	„ -aldehyde	195
Acroleïn	98	„ -jodid	97	„ -alkohole	65
Acrylsäure	98	„ -mercaptan	97	„ -chlorid	65
Acrylaldehyd	98	„ -senföl	97	„ -ester	66
Adipinsäure	89	„ -sulfhydrat	97	„ -jodid	65
Alanin	81	„ -sulfid	97	Amylene	77
Albumin	26. 180	„ -thiocarbimid	97	Amylodextrin	110
Aldehyd	41	Allylen	101	Amylum	109
Aldehyde	17	Aloïn	177	Ananasöl	65
„ -ammoniak	57	Ameisensäure	49	Angelicasäure	99
„ -grün	154	Amide	20	Anilin	132
Aldol	77	Amido-äthylsulfo-		„ -blau	154
Alizarin	167	säure	76	„ -gelb	133
„ -blau	169	Amido-azobenzol	133	„ -schwarz	155
„ -orange	169	„ -azonaphtalin	163	Anthracen	165

	Seite		Seite		Seite
Anthracendisulfo-		Äthyl-silikat	57	Benzylenchlorid	137
säuren	165	„ -sulfit	56	Berlinerblau	31
Anthrachinon	165	„ -toluole	144	Bernstein	179
„ -sulfo-		Äthylen	73	„ -säuren	83
säuren	166	„ -bromid	75	Biebricher Schar-	
Anthranol	165	„ -chlorhydrin	75	lach	135. 164
Anthrapurpurin	170	„ -chlorid	74	Bier	52
Antimonäthyl	55	„ -dicarbonsäure	84	Birnöl	66
Apfelöl	66	„ -glycol	75	Bismarckbraun	134
Äpfelsäure	85	„ -hydramine	75	Bittermandelöl	137
Apomorphin	174	„ -hydrinsulfo-		„ -grün	149
Aposorbinsäure	103	säure	76	Bitterstoffe	177
Arabinose	106	„ -milchsäure	80	Biuret	36
Arabinsäure	110	„ -oxyd	75	Blattgrün	177
Arachinsäure	71	Äthylidenbromid	76	Blausäure	29
Aromatische Sub-		„ -chlorid	76	Bleiäthyl	55
stanzen	12	„ -dicarbon-		„ -essig	60
Arrowroot	110	säure	85	„ -pflaster	26
Arsentrimethyl	48	„ -jodid	76	„ -zucker	59
„ -äthyl	54	Atropin	175	Blutlaugensalz	30
Asa foetida	179	Aurin	156	Boräthyl	55
Asparagin	86	Azalaïn	152	Bordeaux R.	164
„ -säure	86	Azobenzol	134	Borneol	178
Äthan	50	„ -diphenylblau	155	Brasilin	177
Äther	56	„ -farbstoffe	22	Brenzkatechin	130
„ einfache	18. 42	„ -verbindungen	21	„ -weinsäure	89
„ gemischte	15. 42. 56	Azoxy-benzol	134	Bromal	57
„ zusammen-		„ -verbindungen	21	Bromäthyl	54
gesetzte	14. 56	Azulin	157	„ -benzole	127
Ätherische Öle	25. 177			„ -cyan	32
Äthersäuren	18	B.		„ -methyl	46
„ -schwefelsäure	55	Baldriansäure	66	„ -zimmtsäuren	145
Äthyl	50	Balsame	26. 179	Bromoform	47
„ -acetessigsäure-		Benzalchlorid	137	Brucin	175
ester	61	Benzaldehyd	137	Butalanin	81
„ -aldehyd	57	Benzamid	139	Butane	63
„ -alkohol	50	Benzoëharz	179	Buttersäuren	64
„ -amin	54	Benzoësäure	138	„ -äthyl-	
„ -äther	56	Benzol		ester	64
„ -benzol	143	„ -sulfosäure	127	Butyl-aldehyde	64
„ -carbylamin	54	„ -theorie	121	„ -alkohole	63
„ -chlorid	53	Benzophenon	148	Butylene	77
„ -kakodyl	54	Benzoylchlorid	139	Butylenglycole	77
„ -karbonat	57	Benzoylglycocoll	139		
„ -nitrat	56	Benzyl-alkohol	137	C.	
„ -nitrit	56	„ -chlorid	137	Caffeïn	92
„ -phosphin	55	„ -toluol	148	Cantharadin	177

	Seite		Seite		Seite
Caprinsäure	70	Codein	174	Diäthyl	63
Capronsäure	68	Colchicin	175	„ -aceton	61
Caproylalkohol	68	Collidin	170	„ -amin	54
Caprylsäure	70	Collodium	112	„ -carbinol	66
Carbamid	34	Conhydrin	173	„ -phosphin	55
Carbaminsäure	34	Coniferin	176	Diazoamido-benzol	133
Carbazol	148	Coniin	172	„ -verbin-	
Carbinol	15	Copaivaöl	179	„ dungen	21
Carbolsäure	128	Copal	179	Dichlor-anthracen	165
Carbonsäuren	17	Corallin	156	„ -essigsäure	62
Carbonyl	17	Cörolinschwefel-		„ -hydrine	97
Carminsäure	177	säure	161	Digallussäure	141
Carthamin	177	Croceingelb	163	Digitalin	175
Casein	26. 181	Croton-aldehyd	98	Dimethyl	50
Cellulose	111	„ -säure	98	„ -anilin	133
Ceresin	69	„ -ylen	101	„ -arsen	48
Cerotinsäure	71	Cumole	144	„ -äthylcar-	
Cerylalkohol	69	Curarin	175	„ binol	66
Cetylalkohol	69	Curcumin	177	„ -benzole	142
Chinaldin	171	Cyan	29	„ -carbinol	62
Chinasäure	174	„ -amid	33	„ -keton	63
Chinin	174	„ -äthyl	54	„ -xantin	91
Chinolin	171	„ -bromid	32	Dinitrobenzole	127
„ -gelb	171	„ -chlorid	32	Dioxindol	158
Chinone	22. 131	„ -jodid	32	Dioxy-benzoësäure	141
Chinophtalon	171	„ -kalium	29	„ -benzole	130
Chloral	57	„ -methyl	47	„ -bernstein-	
Chloranil	131	„ -säure	32	„ säure	86
„ -säure	131	„ -wasserstoff	29	„ -malonsäure	83
Chloräthyl	53	Cyanin	171	„ -toluole	136
„ -benzole	127	Cyanursäure	33	Diphenyl	147
„ -cyan	32	Cymole	147	„ -amin	133
„ -hydrine	72. 95			„ -aminblau	154
„ -methyl	46			„ -äthan	148
„ -toluole	135	D.		„ -enmethan	148
„ -zimmtsäuren	145	Dahlia	153	„ -imid	148
Chloroform	46	Damarharz	179	„ -keton	148
Chlorophyll	177	Desoxalsäure	103	„ -methan	148
Cholin	75	Dextrin	110	Dulcit	104
Chondrin	181	Dextronsäure	104	Durol	147
Chrysanilin	153	Dextrose	105		
Chrysoin	134	Diacetamid	61	E.	
Chrysoidin	134	Diamido-azobenzol	134	Echtgelb	134
Chrysolin	157	„ -diphenyl	148	„ -rot	164
Cinchonin	175	„ -triphenyl-		Eiweissstoffe	26. 180
Citraconsäure	102	methan	149	Elaïdinsäure	100
Cocaïn	175	Diamine	20	Elayl	73
		Diastase	115		

	Seite		Seite		Seite
Elementaranalyse	3	Glutin	181	Holzgeist	45
Emulsin	115	Glycerin	94	„ -teer	137
Eosin	157	„ -ester	96	Homologe Reihen	8
Epichlorhydrin	95	„ -säure	96	Honigstein	147
Erythrin	101	Glycocoll	79	Hydrazo-benzol	134
Erythritsäure	102	Glycocyamin	92	„ -verbind-	
Erythrodextrin	110	Glycocyamidin	92	ungen	21
Erythrooxanthra-		Glycogen	110	Hydrochinon	22. 131
chinon	167	Glycole	16. 73	Hydrozimmtsäure	145
Essigsäure	58	Glycolid	78	Hyoscin	175
„ -anhydrid	61	Glycolsäure	78	Hyoscyamin	175
„ -ester	60	Glycose	105		
Ester	14	Glycoside	176	I.	
F.		Glyoxal	79	Imidbasen	19
Fermente	112	Glyoxylsäure	79	Indigo	159
Fernambukholz	177	Goldorange	134	„ -karmin	161
Ferricyanwasser-		Grenzverbindungen	12	„ -sulfosäuren	161
stoff	31	Grubengas	44	„ weiss	161
Ferrocyanwasser-		Grünstichblau	154	Indigotin	159
stoff	31	Guajak	179	Indol	158
Fettaromatische Sub-		Guanidin	91	Indoxyl	158
stanzen	13	Guanin	91	„ -schwefelsäure	158
Fette	25	Gummi	110	Induline	155
Fettkörper	12	„ -säure	110	Inosit	106
Fettsäuren	12	Guttapercha	180	Invertin	115
Fibrin	26. 180	H.		Invertzucker	106
Firnisse	26	Halogenverbindungen		Jod-äthyl	54
Flavopurpurin	169	der Alkyle	42	„ -benzole	127
Fleischmilchsäure	80	Hämatoxylin	177	„ -cyan	32
Fluoren	148	Hämoglobin	180	„ -grün	154
Fluorescein	157	Harnsäure	89	„ -methyl	46
Fruchtzucker	106	Harnstoff	34	„ -violett	153
Fuchsin	151	Harnstoffe zusam-		Jodoform	47
Fulminursäure	33	mengesetzte	35	Isäthionsäure	76
Fumarsäure	86	Harze	26. 179	Isatin	158
Fuselöl	63	Harzseifen	26	Iso-amylaldehyd	67
G.		Helianthin	134	„ -amyläther	66
Galaktose	106	Helicin	176	„ -butan	63
Gallussäure	141	Helvetiagrün	149	„ -buttersäure	64
Garancin	168	Heptyl-alkohole	69	„ -butylaldehyd	64
Gärung	112	„ -säuren	70	„ -butylalkohol	63
Gasolin	69	Hexane	67	„ -butylcarbinol	65
Gentesin	177	Hexylalkohole	69	„ -capronsäure	68
Gerbsäure	141	„ -säure	70	„ -cyanäthyl	54
Gluconsäure	104	Hippursäure	139	„ -cyanmethyl	47
		Hofmanns Violett	153	„ -cyanursäure	33
				„ -durol	147

	Seite		Seite		Seite
Iso-pentan	65	Leukorosolsäure	157	Methyl-äthylcarbi-	
„ -phtalsäure	143	Levulose	106	nol	64
„ -propylalkohol	62	Lichenin	110	„ -äthylessig-	
„ -propylbenzol	144	Lichtgrün	153	säure	67
„ -purpurin	170	Ligroin	69	„ -aurin	156
„ -valeral	67	Lutidin	170	„ -butylcarbi-	
„ -valeriansäure	66			nol	68
Itaconsäure	102	M.		„ -carbylamin	47
K.		Malachitgrün	149	„ -chlorid	46
Kakodyl-säure	48	Maleïnsäure	86	„ -crotonsäure	99
„ -verbind-		Malonsäure	83	„ -cyanid	47
ungen	48	Maltose	109	„ -diphenylamin-	
Kampher	178	Malzfruchtzucker	109	blau	155
Kanadabalsam	179	Manchesterbraun	134	„ -glycocoll	79
Kautschuk	179	Mannit	103	„ -glycocyami-	
Ketone	17. 41	-säure	104	din	93
Kleber	180	Margarinsäure	70	„ -glycocyamin	92
Knallsäure	33	Mastix	179	„ -grün	153
Knoblauchöl	96	Mauveïn	155	„ -jodid	46
Kohlenhydrate	24. 104	Melasse	108	„ -isopropyl-	
Kohlenwasser-		Melicitose	109	carbinol	66
stoffe	39. 123	Melissinsäure	71	„ -morphin	174
Kolophonium	179	Melissylalkohol	70	„ -phosphine	48
Konservierungs-		Melitose	109	„ -propylcarbi-	
mittel	116	Mellithsäure	147	nol	66
Krapp	168	Menthol	178	„ -propylphe-	
Kreatin	92	Mercaptane	18	nol	147
Kreatinin	93	Mesitylen	144	„ -protokatechu-	
Kreosol	137	-säure	144	aldehyd	141
Kresole	136	Mesoweinsäure	89	„ -schwefel-	
L.		Mesoxalsäure	83	säure	49
Lackmus	136	Meta-aldehyd	57	„ -violett	153
Lactate	80	-dioxytoluol	136	Methylen	73
Lactid	80	-nitrobenzoë-		-blau	156
Lactose	108	säure	138	Milchsäuren	79
Laurostearinsäure	70	„ -nitrozimmt-		-zucker	108
Legumin	26. 181	säure	146	Mirbanöl	127
Leim	26. 181	„ -oxybenzoë-		Molekularformel	6
Leimzucker	79	säure	141	Monochlor-essig-	
Leinölsäure	100	„ -stellung	121	säure	62
Lepidin	171	„ -xylol	142	„ -methyl-	
Leucin	81	Methan	44	anilin	132
Leuk-anilin	150	Methyl	44	Morphin	173
-aurin	156	-aldehyd	49	Murexid	91
Leuko-malachit-		-alkohol	45	Mycose	109
grün	149	-amin	47	Myricylalkohol	70
		-äther	49	Myristinsäure	70

	Seite		Seite		Seite
Myronsäure	176	Oleïnsäure	79	Para-ffin	69
Myrosin	176	Olibanum	179	„ -ldehyd	57
N.		Ölsäuren	98	„ -leukanilin	149
Nachtgrün	154	Ölsüss	94	„ -methylaldehyd	49
Naphtalin	161	Önanthyl-alkohol	69	„ -milchsäure	80
„ -chloride	162	„ -säure	70	„ -nitrozimmt-	
„ -sulfo-		Opium	173	säure	146
säuren	163	Orange III	134	„ -oxybenzoë-	
Naphtochinon	164	Orceïn	136	säure	141
Naphtoësäure	164	Orcin	136	„ -rosanilin	150
Naphtole	163	Organometalle	44	„ -rosolsäure	156
Naphtol-blau	163	Orseille	136	„ -stellung	121
„ -gelb	163	Ortho-nitrophenyl-		„ -xylol	142
„ -orange	164	propiolsäure	146	Pariser Grün	155
„ -sulfosäure	163	„ -nitrozimmt-		Pectinstoffe	111
Naphtylamin	162	säure	145	Pelargonsäure	70
Narceïn	174	„ -stellung	121	Pentane	65
Narcotin	174	Ortsisomerie	123	Pentylalkohol	65
Natriumäthyl	55	Oxal-säure	82	Peptone	26. 116
Nicotin	173	„ -säureester	83	Persio	136
„ -säure	173	„ -ursäure	90	Perubalsam	179
Nigrosin	155	„ -ylanthranil-		Petroleum	68
Nitrilbasen	19	säure	90	Pflanzenschleim	111
Nitrile	20	Oxamid	83	Phenanthren	170
Nitro-acetonitril	33	Oxaminsäure	83	„ -chinon	170
„ -alizarin	169	Oxanthrachinon	167	Phenole	22. 128
„ -benzol	127	Oxanthranol	165	Phenolphtaleïn	157
„ -cellulose	111	Oxindol	158	Phenyl-acetylen	144
„ -erythrit	101	Oxy-benzoësäuren	140	„ -äthylen	144
„ -glycerin	95	„ -benzylaldehyd	140	„ -propriol-	
„ -mannit	103	„ -benzylalkohol	139	säure	146
„ -methylcyanür	33	„ -bernsteinsäure	85	„ -propion-	
„ -naphtalin	162	„ -buttersäure	81	säure	145
„ -prussid	31	„ -capronsäure	81	„ -propylen	144
„ -stärke	110	„ -essigsäure	78	„ -tolylmethan	148
„ -toluole	135	„ -hydrochinon	131	Phloroglucin	131
„ -xylole	142	„ -propionsäuren	79	Phönicinschwefel-	
Nonylsäure	70	„ -toluole	136	säure	161
Normale Struktur	9	„ -valeriansäure	81	Phosphine	153
O.		Ozokerit	69	Phtaleïne	157
Octyl-alkohol	69	P.		Phtalsäure	143
„ -säure	70	Palmitinsäure	70	Picolin	170
Ölbildendes Gas	73	Päonin	157	Pikrinsäure	129
Öle	25	Papaverin	174	Pinit	103
Olefine	71	Para-bansäure	90	Piperidin	172
		„ -cymol	147	Piperinsäure	172
				Ponceau	164

	Seite		Seite		Seite
Populin	176	Saccharose	106	Sulfone	19
Propan	62	Sächsisch Blau	161	Sumpfgas	44
Propionitril	54	Safranin	155		
Propionsäure	63	Salicin	176	T.	
Propylaldehyd	63	Salicyl-aldehyd	140	Tannin	141
„ -alkohole	62	„ -säure	140	Tartronsäure	96
„ -benzole	144	Salicylige Säure	140	Taurin	76
„ -carbinol	63	Saligenin	139	Terephtalsäure	143
„ -essigsäure	66	Sandarak	179	Terpentinöl	178
„ -toluole	147	Santonin	177	Tertiäre Bindung	9
Propylen	76	Sarkosin	79	Tetra-bromfluores-	
„ -glycole	76	Säure-gelb	134	cein	157
Proteinstoffe	26	„ -Rubin	153	„ -chlorchinon	131
Protokatechu-alde-		„ -violett	153	„ -methyl-ben-	
hyd	141	Schiessbaumwolle	112	zole	147
„ -säure	141	Schleimsäure	104	„ -methyl-diamido-	
Pseudocumol	144	Schwefelallyl	97	triphenyl-	
Purpurin	169	Seifen	25	methan	149
Purpursäure	91	Seignettesalz	88	„ -methyl-methan	65
Pyridin	170	Seitenketten	13	Teufelsdreck	179
Pyro-gallol	131	„ -isomerie	123	Thebain	174
„ -gallussäure	131	Senföl	97	Thein	92
„ -katechin	130	Serum	180	Theobromin	91
„ -mellithsäure	147	Siliciumäthyl	55	Thiacetsäure	62
„ -weinsäure	89	Sinapin	175	Thio-äther	18
		Solanin	176	„ -alkohole	18
Q.		Sorbin	106	„ -cyansäure	33
Quaternäre Bindung	9	Sorbit	104	„ -harnstoff	36
Quecksilber-äthyl	55	Sprenggelatin	95	„ -phen	126
„ -methyl	48	Stärke	109	Thymol	147
Quercit	102	Stearin	71	Tiglinsäure	99
		„ -säure	71	Tolubalsam	179
R.		Stearoptene	25	Toluidine	135
Radikale	2. 11. 14	Steinkohlenteer	124	Toluol	135
Resorcin	130	Storax	179	Toluylsäuren	143
„ -phtalein	157	Struktur	7	Traganthgummi	111
Rhodanverbind-		Strychnin	175	Trauben-Säure	88
ungen	33	Styrol	144	„ -zucker	105
Ricinusölsäure	100	Succin-amid	84	Tri-acetamid	61
Rocellin	164	„ -aminsäure	85	„ -amido-azobenzol	134
Rohrzucker	106	„ -imid	85	„ „ -diphenyl-	
Rosanilin	150	„ -ylchlorid	84	tolylcarbi-	
„ -sulfosäure	153	Sulfine	19	nol	150
Rotstichblau	154	Sulfinsäuren	19	„ „ -tolyldiphe-	
		Sulfo-cyansäure	33	nyl-methan	150
S.		„ -harnstoff	36	„ „ -triphenyl-	
Saccharate	107	„ säuren	19	methan	149
Saccharinsäure	103				

	Seite		Seite		Seite
Tri-amine	20	Tri-phenyl-carbinol	149	Wein	53
„ -äthylamin	54	„ „ -methan	148	„ -säure	87
„ -äthylarsen	54	„ „ -rosanilin	154	„ -stein	88
„ -äthylphosphin	55	„ oxy-benzoësäure	141	Wismutäthyl	55
„ -chloressigsäure	62	„ „ -benzole	131		
„ -chlormilchsäure	80	„ „ -methylen	49	X.	
„ -cyanchlorid	32	„ -stearin	96	Xanthin	91
„ -glyceride	25	Tropäoline	134. 164	Xanthogensäuren	34
„ -mesinsäure	144	Turnbullsblau	31	Xylidine	142
„ -methyl-amin	48			Xylidinsäure	144
„ „ -benzole	144	U.		Xylole	142
„ „ -carbinol	64	Uvitinsäure	144	Xylolsäure	144
„ „ -carbin-					
„ „ carbinol	66	V.		Z.	
„ „ -essigsäure	67	Valeriansäuren	66	Zimmt-aldehyd	145
„ „ -methan	63	Vanillin	141	„ -alkohol	145
„ „ -xantin	92	Veratrin	175	„ -öl	145
„ -nitro-benzol	127	Verseifung	96	„ -säure	145
„ „ -phenol	129	Vesuvium	134	Zink-äthyl	55
„ „ -phenyl-		Victoriagrün	149	„ -methyl	48
„ „ methan	149	Violanilin	155	Zinnäthyl	55
„ „ -triphenyl-		Viridin	155	Zitronensäure	102
„ „ methan	149	W.		Zucker	24. 106
„ -olein	25	Waid	159	Zuckersäure	104
„ -palmitin	25	Weihrauch	179		

Bei **Theodor Ackermann**, k. Hof-Buchhändler in München sind ferner erschienen:

Wagner, August, Lehrbuch der unorganischen Chemie für Mittelschulen, sowie zum Selbststudium. IV u. 319 S. gr. 8°. Mit 1 color. Tafel. 1886. 3 M. 60 ₰.

Baeyer, Adolf, und **Geul**, Albert, Das neue chemische Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München. Separatabdruck aus der Zeitschrift für Baukunde. Band III. 8 S. Imp. 4°. Mit 5 Tafeln. 1880. 2 M. 40 ₰.

Günther, Siegmund, Grundlehren der mathematischen Geographie und elementaren Astronomie zum Gebrauche in höheren Mittelschulklassen und bei akademischen Vorträgen. Zweite, durchaus umgearbeitete und vermehrte Auflage. XI u. 157 S. gr. 8° mit 52 Textillustrationen. 1886. 2 M.

Knilling, Rudolf, Zur Reform des Rechenunterrichts in den Volksschulen. Erste Abteilung: Mein Programm. — Kritik der Pestalozzischen, Grubescen und gegenwärtigen Rechenmethode. II u. 172 S. gr. 8°. 1884. 1 M. 40 ₰.

— — Zweite Abteilung. Fortsetzung und Schluss des theoretischen Theiles. Beschreibung des Rechentisches, Teillineals und verbesserten Zweisatzes. Praktischer Teil. VII u. 268 S. gr. 8°. 1886. 3 M. 60 ₰.

Künstle, Guido, Kohlenstoffskizzen. Ein organisch-chemisches Hohes Lied. Zweite Auflage. IV u. 60 S. 8°. 1882. 1 M. 20 ₰.

Lüroth, Jacob, Grundriss der Mechanik. IV u. 80 S. gr. 8°. 1881. 1 M. 40 ₰.

Miller, Wilhelm, Über die Bestandteile des flüssigen Storax und einige Derivate derselben. 39 S. gr. 8°. 1874. 80 ₰.

— und **Kiliani**, H., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. XII und 254 S. 8° mit 69 Abbildn. im Text und einer Separattafel. 1884. 9 M.

Recknagel, Georg, Ebene Geometrie für Schulen. Dritte, verbesserte Auflage. X u. 203 S. gr. 8° mit eingedruckten Holzschn. 1885. 2 M.

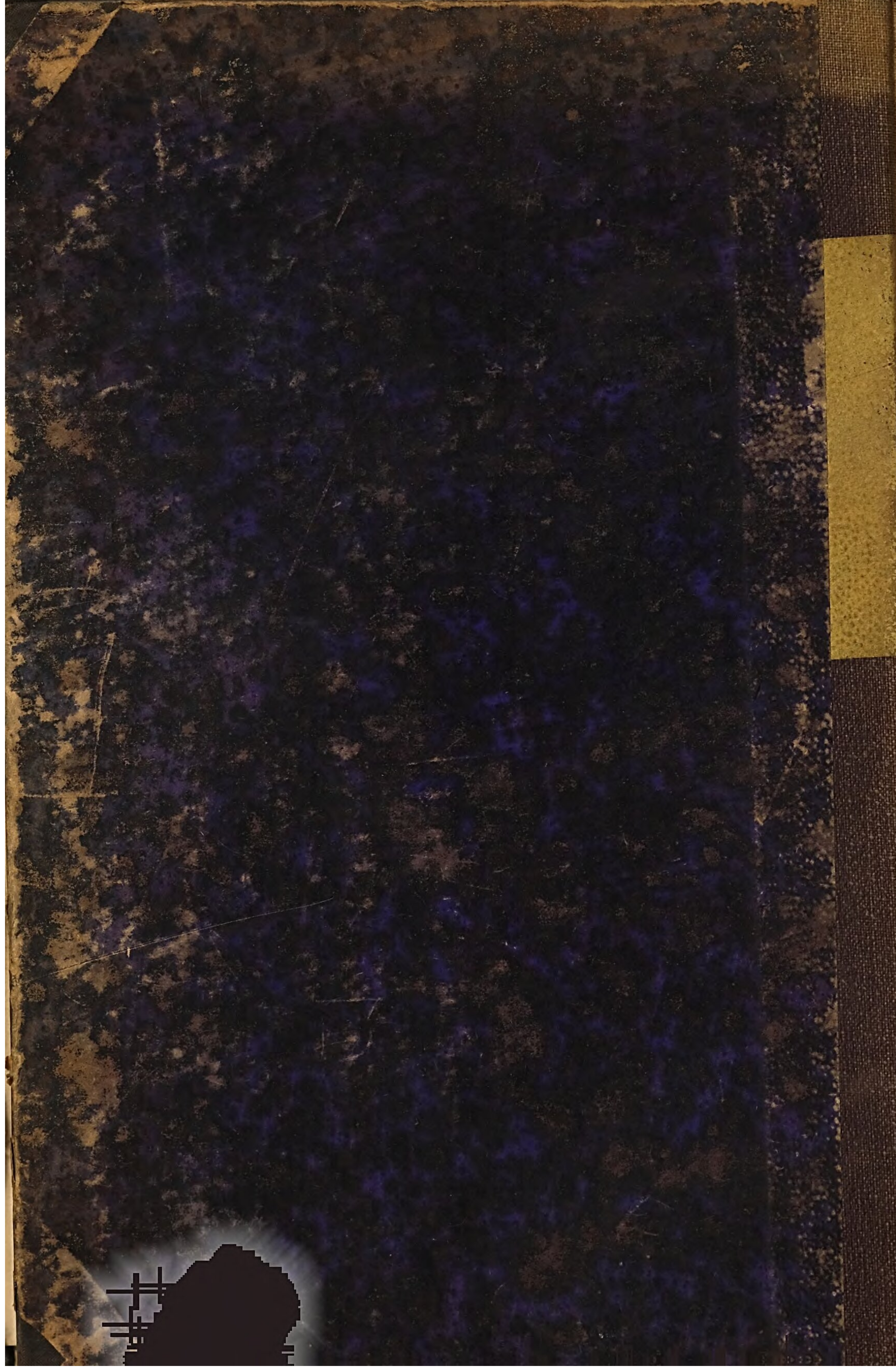
Schüler, Wilh., Friedr., Neue Theorie des Imaginären in der Funktionenrechnung und der analytischen Geometrie. Programm zu dem Jahresberichte der k. bayerischen Realschule Freising pro 1877/78. Mit einer Tafel. II u. 56 S. 4°. 4 M.

— Lehrbuch der analytischen Geometrie des Punktes, der Geraden und der Kegelschnitte, dann der Strahlbüschel und Punktreihen (projektivische Geometrie). Mit Übungsaufgaben. Mit vier Tafeln in Stein-druck. XI u. 247 S. gr. 8°. 1879. 4 M. 80 ₰.

Sickenberger, Adolf, Leitfaden der Arithmetik nebst Übungsbeispielen. Dritte umgearbeitete Auflage. VI u. 188 S. gr. 8°. 1 M. 60 ₰.

Walberer, Joh. Chr., Anfangsgründe der Mechanik fester Körper mit vielen Übungsaufgaben zum Schulgebrauche an Gymnasien und technischen Lehranstalten. Fünfte durchgesehene Auflage. VI u. 166 S. gr. 8°. Mit 50 Holzschnitten. 1885. 2 M. 40 ₰.

— Leitfaden zum Unterrichte in der Arithmetik und Algebra an Gymnasien und verwandten Anstalten. Zweite Auflage. VIII u. 152 S. gr. 8°. 1884. 1 M. 60 ₰.



Wagner, August

Lehrbuch der organischen Chemie für Mittelschulen

München 1886

Chem. 311 ex

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11582425-5